

ФИЗИКА

УДК 538.945.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-42-57

А.Э. Рабаданова, С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, Ш.П. Фараджев

Свойства керамик YBCO в зависимости от допирования кислородом

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

Изготовлены и исследованы образцы сверхпроводящих соединений YBCO: микрокристаллической керамики, полученной методом обычной керамической технологии (ОКТ), и керамики, полученной компактированием микро- и нанопорошков. Приведены результаты исследований структуры и электрических свойств этих керамик с плотностью от ~2.6 до ~5.8 г/см³, обладающих преимущественно орторомбической сверхпроводящей фазой с содержанием кислорода не ниже ~6.83. Для керамик YBCO, полученных путем компактирования 80 % микропорошка с 20 % нанопорошка, обнаружено повышение абсолютных значений электросопротивления при 300 К (ρ_{300}) и изменение характера проводимости с металлического на полупроводниковый. При компактировании число сверхпроводящих фаз, характерных для микрокристаллического порошка, сохраняется, но обнаруживается доминирование фазы с высоким уровнем допирования. Показано, что при прочих равных условиях, повышение температуры спекания приводит к трансформациям структуры, связанным с изменением содержания и упорядочением атомов кислорода в ячейках YBCO, приводящим в свою очередь к изменению температуры начала перехода. Представлены результаты, указывающие на связь между значениями температурных коэффициентов электрического сопротивления (ТКС) и уровнем допирования (p). Обращается внимание на определяющую роль изменения объема при формировании сверхпроводящих характеристик, на проблему достижения их оптимальных значений и получения фаз с заданными значениями степени допирования.

Ключевые слова: *высокотемпературная сверхпроводимость, YBCO, допирование, электросопротивление, температурный коэффициент электросопротивления, содержание кислорода.*

Введение

Высокотемпературные сверхпроводники состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) являются наиболее изученными и перспективными материалами с механической стабильностью при комнатной температуре, высокими значениями критической плотности тока и температуры сверхпроводящего перехода (T_c) [1–3]. Их отличительная особенность – чувствительность свойств к содержанию кислорода. Рыхлая упаковка YBCO и слоистый характер элементарной ячейки приводит к образованию различных структурных дефектов, помимо тех, которые обусловлены нарушением порядка заполнения атомами кислорода позиций между атомами меди, в том числе кислородных вакансий в кристаллографическом направлении b . Известно [4], что в этих соединениях при изменении стехиометрии по кислороду и нарушении их вакансионного упорядочения, возни-

кают переходы к новым равновесным состояниям и связанные с этим изменения свойств [5]. Значение кислородной стехиометрии, а также эффект вакансионного упорядочения, обуславливающие уровень допирования системы зарядовыми возбуждениями, определяют соответствующие значения критической температуры T_c . Основным параметром, характеризующим свойства ВТСП, служит [6] концентрация носителей заряда. Природа возникновения элементарных возбуждений и их обобществления до сих пор однозначно не установлена. Пока известно то, что изменение уровня допирования и улучшение критических сверхпроводящих параметров (T_c и плотности тока J_c) образцов YBCO с целью повышения их практической значимости достигаются путем их модификаций (введение различных примесей, металлических и неметаллических элементов [7], добавление вторичных фаз [8], замещение элементов системы [9], наноструктурирование [10] и т. д.).

Для обеспечения высоких значений J_c обычно изготавливают текстурированные образцы YBCO, имеющие наименьшее количество границ зерен [11–12]. Однако в [12] показано, что эффект закрепления вихрей в таких ВТСП при высоких температурах и магнитных полях оказывается слабым. Слабая связь между зернами в керамиках, снижающая способность захвата потока, приводит к низкой межзерновой и сравнительно высокой внутризерновой плотности критического тока. При этом особый интерес представляют как получение пористых образцов в наноструктурированном виде [13; 14], так и дополнительное добавление наночастиц на основе различных перовскитов в матрицу YBCO [15–17]. В пористых материалах внутризерновые токи такие же высокие [18; 19], как и в микрокристаллических образцах, что повышает их потенциал для практических приложений. Повышение плотности критического тока в образцах YBCO обеспечивается, с одной стороны, введением наночастиц (например, $BaZrO_3$ [15]) способствующих увеличению плотности дефектов и повышающих пиннинг магнитного поля, а с другой – добавлением оксидов (например, оксида графена [5]), приводящих к улучшению связи между сверхпроводящими зернами. Показано [20], что чем выше объемная доля оксида графена, тем выше плотность тока в образцах композита. Компактирование микро- и нанокристаллического порошков YBCO того же состава [20] приводит к изменению электрических свойств.

В настоящей статье представлены результаты исследований электрических свойств микрокристаллических образцов YBCO, полученных ОКТ и компактированием микро- и нанопорошков. Приведены сведения о различных и сходных чертах формирования электрических и сверхпроводящих свойств в этих объектах, а так же наличии связи между уровнем допирования (p) и температурным коэффициентом электрического сопротивления этих керамик, в т. ч. при инверсии знака (ТКС).

Характеристика и методика получения образцов

Синтез микрокристаллического образца YBCO осуществлялся методом керамической технологии с использованием простых оксидов (Y_2O_3 , CuO и $BaCO_3$), взятых в эквивалентном соотношении. После длительного перемешивания, порошки прессовались при давлении ~ 100 МПа. Спекались образцы при температурах: 900, 910, 920, 927, 930, 932 и 936 °С в течение $\sim 10\div 25$ часов с промежуточным перемалыванием после каждого этапа и повторным прессованием.

Для получения образцов YBCO методом компактирования в исходный микрокристаллический порошок, полученный после спекания при 932 °С (доля сверхпроводящей (СП) фазы не менее ~ 90 %), добавлялся нанопорошок с примерно таким же содержанием СП фазы, в соотношении 4:1 по массе. Нанопорошки синтезировались методом

сжигания нитрат-органических прекурсоров [21]. Смешанные микро- и нанопорошки прессовались при давлении ~ 100 МПа и спекались при температурах 920, 922 и 925 °С в течение 10 часов. Насыщение кислородом микрокристаллических и компактированных образцов проводилось при температуре 500 °С в течение 5 часов. При получении микрокристаллических и компактированных керамик критерием оптимальной (максимальной) температуры спекания, служил пренебрежимо малый след жидкой фазы.

Исследования структуры (спектры XRD) и фазового состава образцов проводились на рентгеновском дифрактометре «PANalytical Empyrean series 2» ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406$ Å; режим 2θ с шагом измерения $\sim 0.013^\circ$). Электросопротивление образцов керамик измерялось стандартным 4-зондовым методом с использованием автоматизированного стенда на базе цифрового мультиметра «Keithley 2002» и терморегулятора РТС-10. Температура измерялась с помощью хромель-константановой термопары. Токовые контакты и потенциальные зонды наносились серебряной пастой на поверхность образца. Обработка контактов проводилась при 200 °С на воздухе в течение нескольких часов. Контактное сопротивление менее 1 Ом. Для исключения влияния паразитных сигналов измерения проводились в режиме температурного дрейфа при коммутации направлений транспортного тока.

Результаты и обсуждение

Электрические свойства

Исследования структуры порошков, полученных [22] после спекания при температурах в интервале от 900 до 936 °С в 7 этапов в течение ~ 10 –25 часов (на каждом этапе), показали, что кристаллиты YBCO обладают орторомбической сверхпроводящей фазой с оптимальным содержанием кислорода (не ниже 6.83). После спекания при 932 и 936 °С (содержание СП фазы согласно дифрактограмме ~ 96 %) микропорошки, особенно после спекания при 936 °С, проявляют признаки преимущественной ориентации вдоль оси c с ярко выраженными пиками на дифрактограмме от плоскостей 002, 003, 005, 006 и 007. С возрастанием температуры спекания повышается не только количество сверхпроводящей фазы, но и плотность керамик от 2.6 до ~ 5.8 г/см³ (теоретическая плотность ~ 6.3 г/см³).

В образцах, полученных компактированием, основной эффект возрастания плотности наблюдается на интервале температур спекания от 920 до 925 °С. При повышении температур спекания выше 920 °С на 2 и 5 °С плотность увеличивается примерно с ~ 2.85 г/см³ до ~ 4.06 и ~ 4.58 г/см³ соответственно. Согласно дифрактограмме доля СП фазы (YBa₂Cu₃O_{6.9}) в них ~ 92 %.

На рисунке 1 приведены результаты исследования температурной зависимости электросопротивления образцов, полученных по ОКТ после спекания при 932 и 936 °С. На вкладке (рис. 1) представлены температурные зависимости относительных сопротивлений (ρ/ρ_{100} , где значение ρ_{100} при 100 К) для области температур сверхпроводящего перехода. Температура 100 К соответствует началу участка на зависимости $\rho = f(T)$, где наблюдается отклонение от линейности. Как видно, эти зависимости указывают на металлический характер проводимости. Результаты исследования проводимости подтверждают высокую долю сверхпроводящих фаз в этих керамиках, но в отличие от дифракционных данных, указывают на наличие нескольких фаз по кислородной стехиометрии. Как видно (вкладка рис. 1), дополнительное перемешивание и высокая температура спекания улучшают сверхпроводящие характеристики в плане снижения числа фаз (уменьшение ширины пиков) и повышения их T_c .

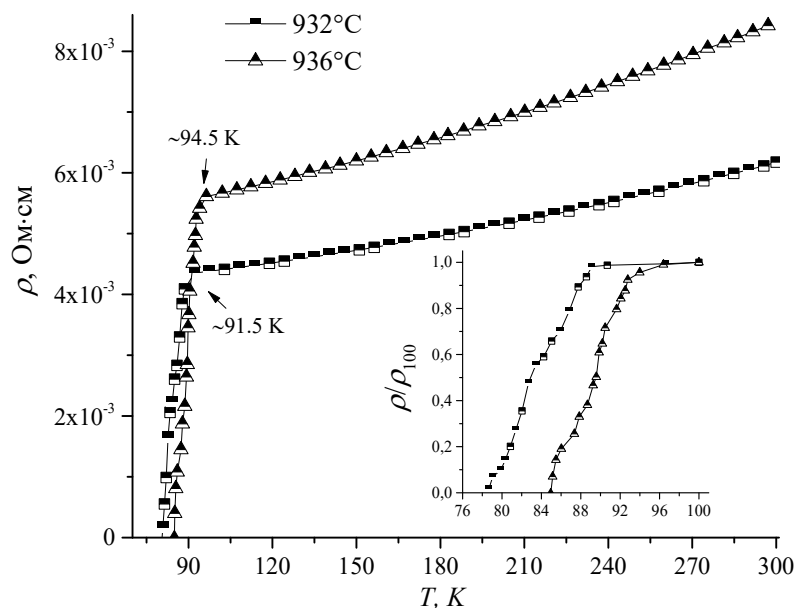


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления керамик, полученных по ОКТ при температурах 932 и 936 °С. На вкладке – значение ρ/ρ_{100} в области сверхпроводящего перехода

Начало перехода в сверхпроводящее состояние ($T_{c, \text{нач}}$) для образцов, полученных по ОКТ при 932 и 936 °С, составляло ~ 90.5 К ($\delta \sim 6.85$) и ~ 94.8 К ($\delta \sim 6.93$) соответственно. Значение δ оценено по температуре перехода, с использованием известной [23] параболической зависимости $T_c = f(\delta)$. Ширина перехода (ΔT_c) для образцов после спекания при 932 и 936 °С составляет ~ 10 и ~ 9.8 К соответственно.

Критическую температуру перехода образцов (рис. 2) определяли по максимумам на зависимостях производной сопротивления по температуре ($d\rho/dT$). Как видно, характер этих зависимостей указывает на многофазность образцов по содержанию кислорода. После спекания образца при 932 °С наиболее интенсивные пики приходятся на значения $T_{c1} = \sim 86$ К и $T_{c2} = \sim 82$ К. Площади, отражающие количество фаз, для области вблизи ~ 82 К больше, чем для области вблизи ~ 86 К. Здесь наряду со сверхпроводящей фазой с $\delta \sim 6.82$ проявляется фаза с индексом ~ 6.79 . После перемолки этого образца и спекания при 936 °С содержание кислорода в указанных выше фазах, видимо, возросло, поскольку положения основных пиков сместились примерно на ~ 7 К до значений $T_{c1} = 92.7$ К ($\delta \sim 6.89$) и $T_{c2} = 89.5$ К ($\delta \sim 6.85$). Эти пики лучше разрешены, чем пики для керамики после спекания при 932 °С. Причем соотношение площадей (визуально) примерно такое же. Почти не изменилась для этих образцов и ширина перехода ($\Delta T_c \approx 10$ К). Такое большое значение ΔT_c , как правило, определяется многофазностью YBCO, что особенно характерно для наноструктурированных материалов. Обращает на себя внимание и то, что абсолютные значения электросопротивления для образца, спеченного при относительно высокой температуре (936 °С), выше, что, видимо, связано с рекристаллизацией и повышением дефектов в кристаллитах, поскольку плотность при повышении температуры спекания возрастает (пористость снижается).

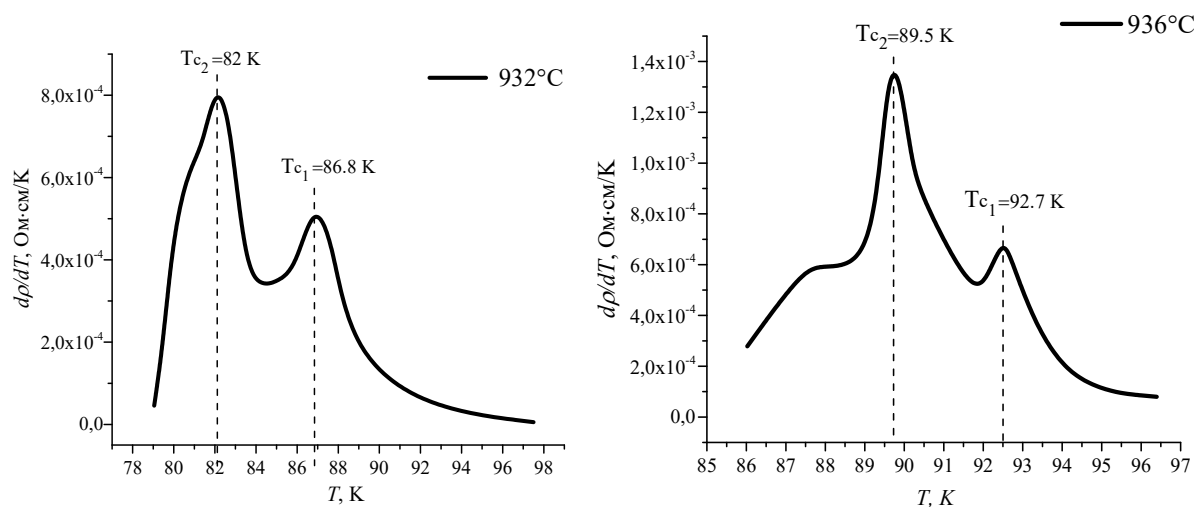


Рис. 2. Зависимости dp/dT от температуры для керамик, изготовленных по ОКТ при различных температурах спекания

Уменьшение размеров частиц, а следовательно, возрастание их числа повышают вероятность обладания разными частицами фазами с разной стехиометрией. В то же время возрастание размеров частиц (их рекристаллизация) повышает вероятность роста дефектов кристаллической решетки кристаллитов. Таким образом, структурные разупорядочения и наноструктурирование [21] приводят к повышению абсолютных значений электросопротивления и образованию фаз с различной стехиометрией кислорода, что приводит к увеличению ширины ΔT_c . При этом основная сверхпроводящая фаза с температурой перехода около 92 К, характерная для YBCO, сохраняется даже при разупорядочениях структуры вплоть до аморфного состояния.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления образцов YBCO, полученных методом компактирования микро- и нанопорошков при температурах 922 и 925 °С.

Как видно, для компактированных образцов наблюдается полупроводниковый характер проводимости, хотя электросопротивление микропорошка, содержащегося в этом компакте, показывало (рис. 1) металлический характер проводимости. Поэтому смену характера проводимости следует отнести к изменению проводимости при формировании компакта, сопровождаемого поглощением наночастиц микрокристалликами. Средние значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в интервале температур от 300 до 110 К для этих образцов близки и составляют: $0,00131 \text{ К}^{-1}$ (образец при 922 °С) и $0,00162 \text{ К}^{-1}$ (при 925 °С). Размытость перехода в СП состояние ΔT_c у этих образцов почти в 1.7 раз больше (рис. 3), чем у керамик, полученных по ОКТ (рис. 1), и составляет $\sim 16 \text{ К}$ и $\sim 17.5 \text{ К}$. Это, а также наблюдаемое повышение значения $T_{c, \text{нач.}}$ ($\sim 91.5 \text{ К}$ ($\delta \sim 6.87$) и $\sim 94.5 \text{ К}$ ($\delta \sim 6.92$) соответственно, характерно [21] для наноструктурированных материалов. Здесь для определения δ температура конца перехода $T_{c, \text{кон}}$ находилась путем экстраполяции температурной зависимости сопротивления к нулю ($\rho \rightarrow 0$).

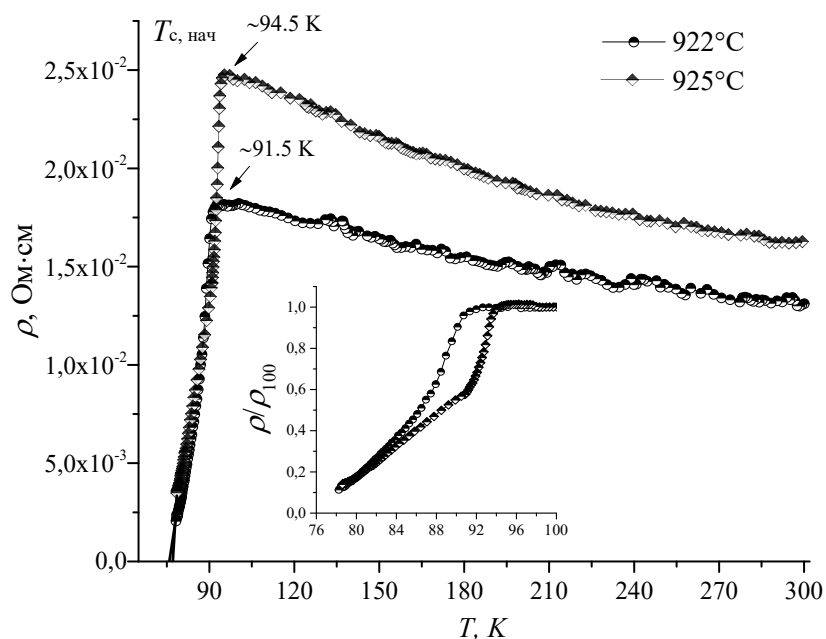


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов керамики, полученных методом компактирования при температурах 922 и 925 °С, на вкладке – относительного электросопротивления ρ/ρ_{100} в области сверхпроводящего перехода

Обращает на себя внимание (рис. 1 и 3) подобие формирования абсолютных значений электросопротивления и температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние в результате повышения температуры спекания этих керамик. При повышении температуры спекания абсолютные значения электросопротивления и $T_{c, \text{нач}}$ для исследованных керамик повышаются. Для уточнения температуры T_c на рис. 4 приведены температурные зависимости значений $d\rho/dT$ для керамик, полученных методом компактирования.

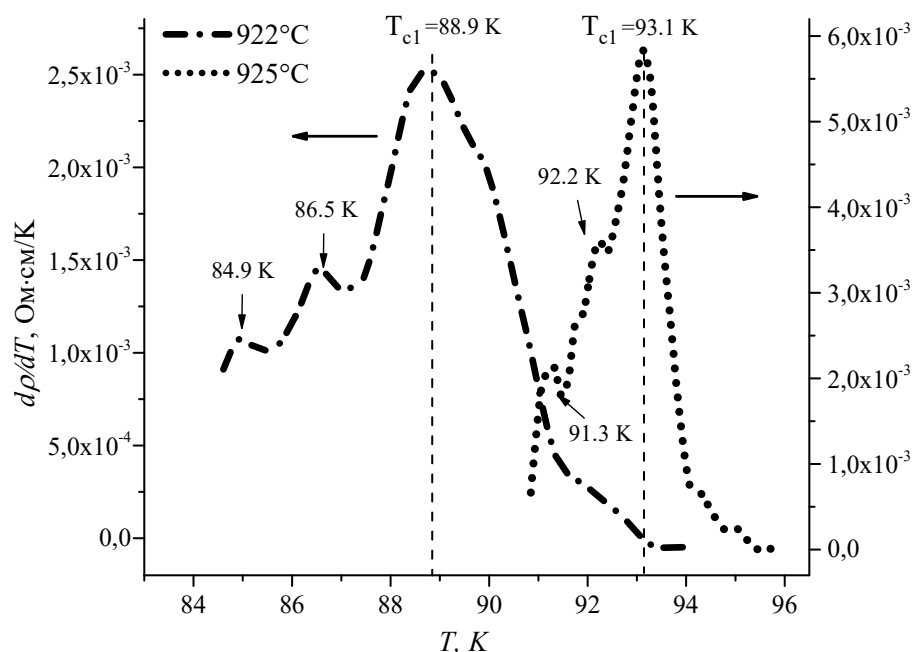


Рис. 4. Температурные зависимости dp/dT для образцов керамики, полученных методом компактирования при различных температурах спекания

Характер зависимости dp/dT так же, как и для образцов, полученных по ОКТ (рис. 2), указывает на многофазность керамики по содержанию кислорода. Основной пик T_c для образцов, спеченных при температуре 922 °С, приходится на ~88.9 К ($\delta \sim 6.84$), а при 925 °С – на ~93.1 К ($\delta \sim 6.89$). Присутствие на зависимости dp/dT еще двух пиков указывает на сохранение фаз, которые были в исходном микропорошке. Здесь, как и для микрокристаллической керамики, увеличение температуры спекания привело к трансформациям структуры, связанным с изменением содержания кислорода и его упорядочением в ячейках YBCO, приводящим, в свою очередь, к изменению температуры начала перехода.

При сравнении результатов на рисунках 2 и 4 видно, что при компактировании число сверхпроводящих фаз, характерных для микрокристаллического порошка, сохраняется, но обнаруживается доминирование фазы с высоким уровнем допирования.

Корреляции

На рисунке 5 приведены зависимости: ρ_{300} и ρ/ρ_{300} от T – а) и б); ТКС от ρ_{300} – в); ρ от ТКС – г) для четырех образцов, полученных по ОКТ и путем компактирования. Величина ТКС определялась как $(\rho_{300} - \rho_{110})/(\rho_{110} \cdot (300 - 110 \text{ К}))$, где ρ_{300} и ρ_{110} – сопротивления при 300 и 110 К соответственно.

В таблице 1 приведены значения $T_{c, \text{нач}}$ и $T_{c, \text{кон}}$, а также значения ρ и сопротивления ρ_{300} для всех образцов, спеченных по ОКТ и изготовленных методом компактирования. Из рисунка 5а и таблицы 1, видно, что как для микрокристаллической, так и компактированной керамики повышение температуры спекания на 1 °С приводит к росту ρ_{300} всего на ~10 %, хотя абсолютные значения (ρ_{300}) для этих керамик различаются более чем в три раза.

В то же время известно [24], что добавление наночастиц (до 12.6 % масс.) ZrO_2 (диэлектрик) в матрицу YBCO не приводит к существенному изменению ρ_{300} (на уровне ~ 0.001 Ом·см). Видно также (рис. 5б, табл. 1), что при добавках 20 % нанопорошка в микропорошок YBCO происходит изменение характера проводимости с металлического на полупроводниковый и увеличение ΔT_c . Аналогичные изменения характера $\rho(T)$ и увеличение ΔT_c наблюдаются [25] в композитах YBCO с ростом содержания Ni (металл) до 15 % масс.

Казалось бы, очевидно, что формирование как абсолютных значений так и температурной зависимости электросопротивления определяются в основном уровнем допирования зарядовых возбуждений и их релаксацией. Из приведенных выше примеров видно, что достаточно высокая доля примеси из непроводящего материала не снижает абсолютные значения электросопротивления сверхпроводящего YBCO. В то же время примерно такое же количество примеси проводника не только изменяет абсолютные значения, но и приводит к полупроводниковому характеру проводимости. Поэтому представления о проводимости материалов, следующие из известных положений, не могут обеспечить перспективу получения материалов с заданными свойствами.

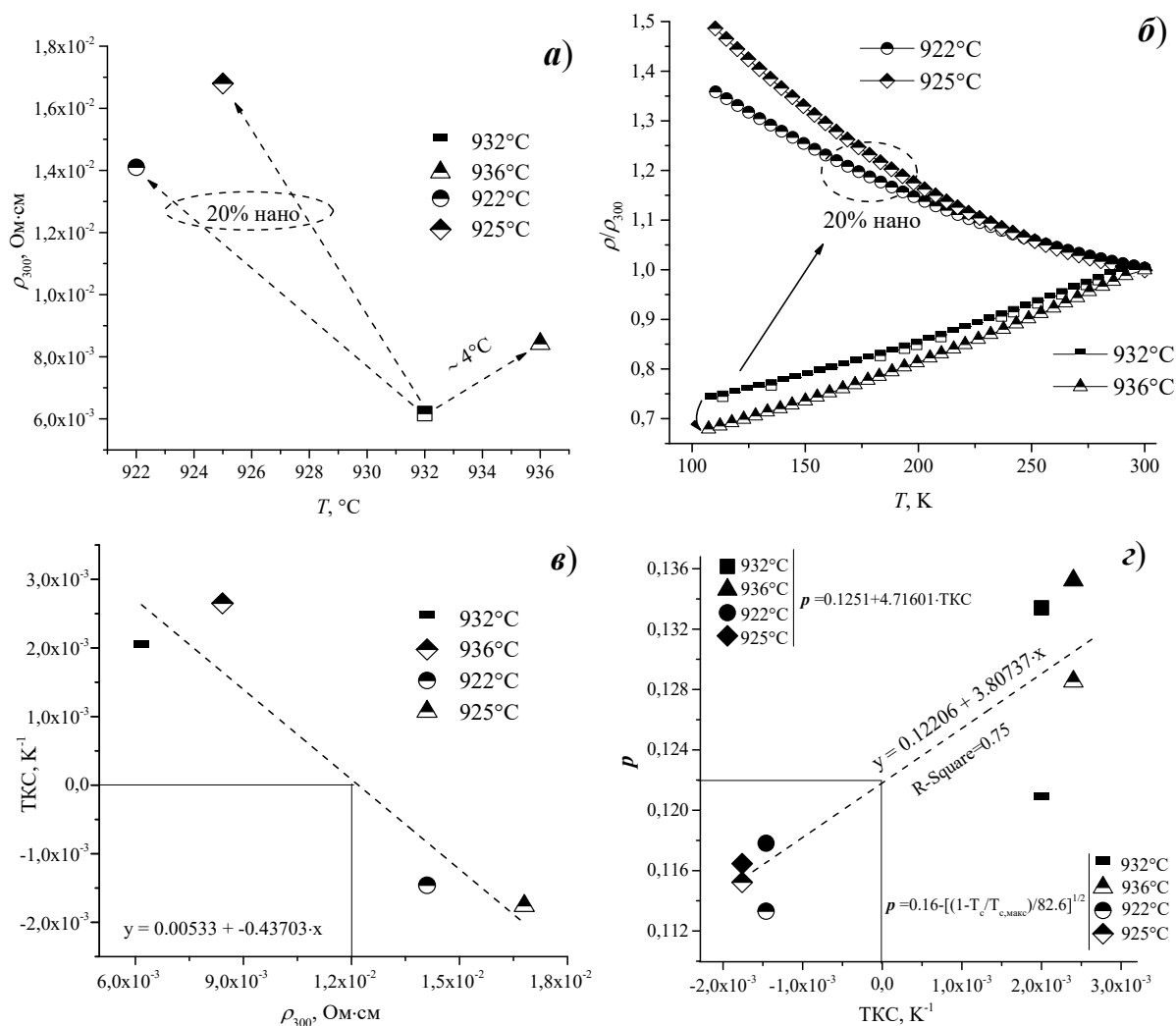


Рис. 5. Зависимости: ρ_{300} и ρ/ρ_{300} от T – а) и б); ТКС от ρ_{300} – в); p от ТКС – г) для керамик, полученных методом ОКТ при температурах спекания: 932 и 936 °С и компактированием: 922 и 925 °С

Таблица 1. Значения $T_{c, нач}$, $T_{c, кон}$, ΔT_c , p , ρ_{300} и ТКС для всех образцов состава YBCO

	микrokристаллические		компактированные (добавление 20 % нанопорошка)	
	932 °С	936 °С	922 °С	925 °С
$T_{c, нач}$ (K)	90.5	94.8	91.5	94.5
$T_{c, кон}$ (K)	80.5	85	75.5	77
ΔT_c (K)	10	9.8	16	17.5
p [22]	0.1211	0.1294	0.1135	0.1155
p [28]	0.1345	0.1354	0.1182	0.1168
ρ_{300}	0.00617	0.00842	0.0131	0.0162
ТКС, K^{-1}	0.002	0.00265	-0.00146	-0.00176

Разработка и обоснование реалистической модели зарядовых возбуждений и их релаксации в любых проводниках могут быть основаны на эмпирических закономерностях связи параметров, особенно параметров решетки, характеризующих свойства проводников.

Уровень допирования p рассчитывался по известной эмпирической формуле [23]:

$$p = 0.16 - [(1 - T_c/T_{c, макс})/82.6]^{1/2}, \quad (1)$$

где за значение $T_{c, макс}$ для соединений на основе YBCO обычно принимается 92 К [27].

Нами [21; 28] было показано, что для YBCO значение уровня допирования можно оценить по формуле:

$$p = 0.1251 + 4.71601 \cdot \text{ТКС}. \quad (2)$$

На рисунке 5г представлены значения уровня допирования для исследованных керамик согласно оценкам по (1) и (2). Видно, что все данные для этих керамик как при металлическом, так и при полупроводниковом характере проводимости хорошо ложатся на прямую, описываемую уравнением с коэффициентами, близкими к коэффициентам уравнения (2), в пределах погрешности определения исходных данных.

Металлический и полупроводниковый характер проводимости свойственен значениям выше и ниже значений $p = 0,125$, которые достигают оптимального уровня для каждой фазы с соответствующим значением T_c [21; 29]. Полученное в настоящей работе значение, при котором наступает инверсия знака ТКС, занижено на 2,4 %.

Кислородное упорядочение

Основным характеристикам сверхпроводящего YBCO: температуре перехода T_c , сопротивлению ρ_{300} , плотности критического тока J_c и др., свойственна высокая чувствительность не только к степени заполнения атомами лабильного (Л) кислорода позиций между атомами меди в базовых блоках в кристаллографическом направлении b , но и к степени упорядочения кислородных вакансий [30; 31] в этом направлении. Дегградация ВТСП для YBCO происходит при переходе этих атомов на другие позиции (на направление a), в результате диффузии, а в дальнейшем уходе этих атомов из структуры YBCO, ввиду их лабильности. Эти процессы длительны и зависят [30; 31]

от окружающей среды. Для сверхпроводников на основе YBCO оптимальные значения T_c наблюдаются в пределах примерно 92–94 К [32]. При катионных замещениях в керамиках YBCO возможно как повышение температуры перехода T_c до ~106 К [33], так и ее снижение [34; 35]. Часто такие замещения [34; 35] приводят также к снижению плотности тока J_c . Очевидно, что снижение содержания кислорода приводит к расщеплению фаз [36].

Предпринимаемые исследователями попытки создания композитов путем добавления, например, наночастиц $BaZrO_3$, $BiFeO_3$, $BaTiO_3$, $BaTiO_3/WO_3$, CuO , SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , WO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $GnPs$ и т. д. в систему YBCO направлены на улучшение характеристик [15; 37–49], в т. ч. изменение T_c , значительное повышение тока J_c и прочности в сильных магнитных полях. Равномерное распределение таких частиц внутри матрицы YBCO обеспечивает уникальную микроструктуру, отвечающую за усиление закрепления потока. Таким образом, при задании соответствующих сверхпроводящих свойств важно сохранить содержание кислорода и вакансионное упорядочение. Этому препятствует возникновение промежуточных неравновесных состояний с дефицитом кислорода. Поэтому при создании композитов на основе YBCO влияние таких добавок на электрические свойства, в частности на T_c и ρ_{300} , достаточно сложное и неоднозначное. Наблюдается как увеличение температуры T_c [42; 47], так и ее снижение [44; 48; 49].

Для компактированных образцов на основе YBCO изменения ρ , при снижении температуры до ~110 К составляют ~ 40 %. Это свидетельствует о высоком вкладе остаточного сопротивления, связанного со структурными дефектами. В таких керамиках возможно образование множества областей с различной кислородной стехиометрией, а также областей с различной степенью вакансионного упорядочения. При этом нестехиометрия по кислороду приводит либо к возникновению областей, в которых вакансии разупорядочены, либо образованию кластеров, представляющих собой смесь фаз с вакансионным упорядочением и разупорядочением, т. е. структур с отсутствием четких границ между фазами с различными, в среднем, значениями кислородной стехиометрии. Такие композитные материалы YBCO перспективны в качестве резистивного сверхпроводящего ограничителя тока короткого замыкания [43] и для создания электростатических конденсаторов [50]. Путем повышения содержания нанопорошков в таких материалах в виде «усов» и наночастиц CuO возможно [46] обеспечение высокой плотности тока благодаря сложному пиннингу вихрей.

Очевидно, что катионные замещения в YBCO, а также формирование композитов и нанокерамик на его основе, приводят к широкому спектру процессов перераспределения зарядовых возбуждений в плоскостях CuO , которые неизбежно могут изменить как степень заполнения кислородных цепочек в базовом блоке, так и упорядочение кислородных вакансий. Главной интригой ВТСП, в т. ч. YBCO, является факт их высокой проводимости и даже сверхпроводимости в отсутствие свободных носителей заряда, как в металлах. В этой связи возникает вопрос: каков сценарий формирования и релаксации зарядовых возбуждений в этих материалах?

Соединение $YBa_2Cu_3O_7$ – сверхпроводник с $T_c = 92$ К, обладающий структурой орто-I, у которого два базовых блока заряжены ($2Ba^{2+}Cu(1)^{2+}2O(4)^{2-}O(1L)^{1-}$) положительно (в сумме +1), а блок проводимости заряжен ($Y^{3+}2Cu(2)^{2+}2O(2)^{2-}2O(3)^{2-}$) отрицательно (–1). При этом $\frac{1}{2}O(L)$ одного лабильного атома кислорода, который обеспечивает переход от тетрагональной структуры $YBa_2Cu_3O_6$ (диэлектрик) к $YBa_2Cu_3O_7$ (ВТСП) имеет одно, а $\frac{1}{2}O(L)$ два свободных состояния [29]. То есть половина атомов лабильного кислорода, занимающих позиции между атомами меди в базовом блоке по направле-

нию b , заряжена однократно, а половина атомов нейтральна. Очевидно, что нейтральные атомы лабильного кислорода поляризованы и удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами. Согласно принципу локального зарядового равновесия и представлениям [29] о формировании элементарных зарядовых возбуждений в конденсированной среде, направление поляризации лабильного кислорода, удерживаемого электрическими силами, задается изменением направления поляризации остальных атомов в решетке, т. е. диэлектрическим экранированием [51–53]. Условия диэлектрического экранирования [51; 52] YBCO соблюдаются как при поглощении кислорода, так и при его потере. Процесс потери кислорода, сопровождаемый структурными переходами от орто-I к орто-II структуре и далее к тетрагональной, происходит [54] с понижением плотности упаковки YBCO на ~1,6 % при 5 К. Заметим, при изменении содержания кислорода происходит изменение только одного из параметров (объема), характеризующих состояние системы. При увеличении содержания кислорода, которое определяет уровень допирования зарядовыми возбуждениями, параметр c линейно снижается [54; 55] (на 1,3 %) с переходом материала от изолятора Мотта–Хабарта к сверхпроводнику. Согласно [53] дополнительные элементарные зарядовые возбуждения возникают в поляризованных атомах при уменьшении расстояния между ними за счет сил, подобных лондоновским. При увеличении числа элементарных зарядовых возбуждений они могут приобретать собственный энергетический спектр, подобный энергетическому спектру электронов в металлах.

Как видно, дополнение элементарной ячейки YBCO всего одним атомом кислорода приводит к возникновению зарядовых возбуждений, способных откликаться на внешние воздействия, и придает этому соединению высокую проводимость и сверхпроводимость. Результаты настоящей работы показывают, что высокая чувствительность к степени заполнения лабильными атомами кислорода позиций между атомами меди в базовых блоках и степень упорядочения кислородных вакансий в том же направлении b затрудняет достижение оптимального допирования и получение одной сверхпроводящей фазы с заданной стехиометрией. Решение этих проблем востребовано для установления природы сверхпроводимости, в частности для исследований связи формирования проводимости YBCO с изменением объема его элементарной ячейки.

Выводы

Образцы сверхпроводящих микрокристаллических керамик на основе соединения YBCO, изготовленных методами обычной керамической технологии и компактированием микро- и нанопорошков, как правило, получают многофазными. При прочих равных условиях увеличение температуры их спекания приводит не только к возрастанию плотности керамики, но и к изменениям, обусловленным изменением содержания и упорядочения вакансий атомов кислорода в ячейках YBCO, которые, в свою очередь, приводят к изменению температуры начала перехода для всех существующих в них фаз. При компактировании ~ 80 % микропорошка с ~ 20 % нанопорошка число сверхпроводящих фаз, характерных для микрокристаллического порошка, сохраняется, но обнаруживается доминирование фазы с высоким уровнем допирования.

Разработка и обоснование реалистической модели возникновения зарядовых возбуждений и их релаксации (в любых проводниках) могут быть основаны на эмпирических закономерностях связи параметров, в частности решетки, характеризующих свойства конденсированных сред. Например, результаты, полученные для микрокристаллических и компактированных керамик, подтверждают закономерность [21], ука-

зываются на наличие связи абсолютных значений электросопротивления проводников с их ТКС, которые, в свою очередь, линейно связаны с уровнем допирования.

Тот факт, что дополнение элементарной ячейки YBCO одним атомом кислорода приводит к возникновению зарядовых возбуждений, способных откликаться на внешние воздействия, и придает ему высокую проводимость и сверхпроводимость, указывает на близость приведенного в работе [29] сценария возникновения в этом соединении зарядовых возбуждений к реальным процессам.

Известно [52], что процесс потери кислорода, сопровождаемый структурными переходами от сверхпроводящей структуры орто-I ($T_c \sim 92$ К) к орто-II ($T_c \sim 60$ К) и далее – к тетрагональной (диэлектрик), происходит с понижением плотности упаковки YBCO всего на ~ 1.6 % при 5 К. Поскольку переход от сверхпроводника к изолятору Мотта–Хабарта происходит при изменении только одного из параметров, характеризующих состояние системы (а именно объема) при неизменных значениях давления и температуры, то очевидно, что даже малое изменение объема играет решающую роль в возникновении явления сверхпроводимости.

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. Dadras S., Liu Y., Chai Y.S., Daadmehr V., Kim K.H. Increase of critical current density with doping carbon nano-tubes in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Phys. C Supercond. 2009. Vol. 469 (1). – Pp. 55–59.
2. Gokhfel'd D.M., Balaev D.A., Semenov S.V., Petrov M.I. Magnetoresistance anisotropy and scaling in textured high-temperature superconductor $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_2Cu_3O_x$ // Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57, № 11. – Pp. 2145–2150.
3. Vovk R.V., Obolenskiĭ M.A., Zavgorodniĭ A.A., Bondarenko A.V., Gulatis I.L., Chebotaev N.N. Effect of the redistribution of labile oxygen on the pseudogap state in untwinned single crystal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Low Temperature Physics. 2007. Vol. 33, № 8. – Pp. 710–712.
4. Бойко Ю.И., Богданов В.В., Вовк Р.В., Хаджай Г.Я. Некоторые особенности кинетики лабильного кислорода в слабодопированных монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Физика низких температур. 2018. Т. 44 (4). – С. 455–458.
5. Sahoo B., Singh A. K., Behera D. Graphene oxide modified superconducting and elastic parameters of YBCO superconductor // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 240. – P. 122252.
6. Тутова С.Г. Особенности структуры и свойств материалов с сильным электрон-фононным взаимодействием: автореф. дисс. д. ф-м. н., 2007.
7. Mamta Sharma A., Khare N. Study of structural and superconducting properties of YBCO: MnO nanocomposite superconductor // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2276, № 1. – Pp. 020014.
8. Nariki S. et al. Effect of RE_2BaCuO_5 refinement on the critical current density and trapped field of melt-textured (Gd, Y)–Ba–Cu–O bulk superconductors // Physica C: Superconductivity. 2006. Vol. 439, № 2. – Pp. 62–66.
9. Gantepogu C.S. et al. Improvement of the value and anisotropy of critical current density in $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors with self-assembled 3-dimensional $BaZrO_3$ nanostructure // Materials Today Physics. 2021. Vol. 20. – P. 100455.

10. Slimani Y., Almessiere M.A., Hannachi E., Manikandan A., Algarni R.Ю Baykal A., Azzouz F. Flux pinning properties of YBCO added by WO₃ nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 810. – Pp. 151884.

11. Murakami M. Processing and applications of bulk RE–Ba–Cu–O superconductors // International journal of applied ceramic technology. 2007. Vol. 4, № 3. – Pp. 225–241.

12. Dahiya M. et al. Enhanced flux pinning properties of NaNbO₃ nanorods added YBCO composite superconductor // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 883. – Pp. 160840.

13. Hannachi E. et al. Higher intra-granular and inter-granular performances of YBCO superconductor with TiO₂ nano-sized particles addition // Ceramics International. 2018. Vol. 44, № 15. – Pp. 18836–18843.

14. Фараджева М.П., Приходько А.В., Коньков О.И. Особенности проводимости наномодифицированных ВТСП-структур // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11 (4). – С. 7–14.

15. Jha A.K., Khare N. Investigation of flux pinning properties of YBCO: BaZrO₃ composite superconductor from temperature dependent magnetization studies // Journal of magnetism and magnetic materials. 2010. Vol. 322, № 18. – Pp. 2653–2657.

16. Algarni R. et al. Enhanced critical current density and flux pinning traits with Dy₂O₃ nanoparticles added to YBa₂Cu₃O_{7-d} superconductor // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 852. – Pp. 157019.

17. Moutalibi N., M'chirgui A. Embedding of insulating nano-inclusions in Y-123 superconductor as pinning centers: The influence of size // Physica C: Superconductivity. 2009. Vol. 469, № 2–3. – Pp. 95–101.

18. Koblishka M. R. et al. Superconducting YBCO foams as trapped field magnets // Materials. 2019. Vol. 12, № 6. – Pp. 853.

19. Гохфельд Д.М., Коблишка М.Р., Коблишка-Венева А. Высокопористые сверхпроводники: синтез, исследования и перспективы // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 10. – С. 1026–1038.

20. Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Мурлиева Ж.Х. и др. Керамические материалы на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученные из нанопорошков // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42 (1). – С. 9–16.

21. Gadzhimagomedov S.K. et al. YBCO nanostructured ceramics: Relationship between doping level and temperature coefficient of electrical resistance // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. Vol. 168. – P. 110811.

22. Рабаданова А.Э., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х., Гаджимагомедов С.Х. и др. Влияние термообработки на изменения структуры сверхпроводящих порошков состава YBCO // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. 2021. Т. 36, вып. 3. – С. 37–50.

23. Tallon, J.L., Bernhard C., Shaked H. et al. Generic superconducting phase behavior in high-T_c cuprates: T_c, variation with hole concentration in YBa₂Cu₃O_{7-δ} // Physical Review B. 1995. Vol. 51, № 18. – Pp. 12911–12914.

24. Ushakov A.V. et al. Investigation of the nanocomposite material YBa₂Cu₃O_{7-δ} + ZrO₂ as a resistive superconducting fault-current limiter // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30, № 16. – Pp. 15592–15598.

25. Abd El-Aziz A.M. et al. Unusual enhancement of normal and superconducting state properties of (100-x)YBa₂Cu₃O_{7-δ} + xNi (x = 1, 2.5, 5, 7.5, 10 and 15 wt.%) composites with low level of Ni additives // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. Vol. 33 (3) – Pp. – 661–674.

26. Mooij J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. Vol. 17. – Pp. 521.
27. Lortz, R., Tomita T., Wang Y. et al. On the origin of the double superconducting transition in overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Physica C: Superconductivity. 2006. Vol. 434. – Pp. 194–198.
28. Гаджимагомедов С.Х. Структура, состав и свойства наноструктурированных YBCO материалов: дис. ... к. ф.-м. н. – Махачкала, 2020.
29. Палчаев Д.К. и др. Корреляция T_c с параметрами решетки керамики YBCO // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. 2019. Т. 34, вып. 1. – С. 24–31.
30. Vovk R.V. et al. Different diffusion mechanisms of oxygen in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Re = Y, Ho) single crystals // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2017. Vol. 536. – Pp. 26–29.
31. Vovk R. V. et al. Effect of long aging on the resistivity properties of optimally doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // Solid state communications. 2013. Vol. 170. – Pp. 6–9.
32. Мамсурова Л.Г., Гаджимагомедов С.Х., Трусевич Н.Г., Пигальский К.С., Вишнёв А.А., Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К. Температура сверхпроводящего перехода мелкокристаллических наноструктурированных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, измеренная различными способами // Труды 22 Межд. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО–22. 2019. Вып. 22. Т. 1. – С. 58–61.
33. Al-Asady B.A.J., Haider H.M.J. Partial Substitution of Magnesium and its Effect on the Electrical Properties of the Superconducting System (YBCO) // Journal of Optoelectronics Laser. 2022. Vol. 41, № 6. – Pp. 55–59.
34. Gokhfeld D. M. et al. Magnetic Ion Substitution and Peak Effect in YBCO: the Strange Case of $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2022. Vol. 35. – Pp. 1–9.
35. Terzioglu R. et al. Investigation of the structural, magnetic and electrical properties of the Au doped YBCO superconductors // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30, № 3. – Pp. 2265–2277.
36. Vovk R.V., Vovk N.R., Dobrovolskiy O.V. Effect of Structural Relaxation on the In-Plane Electrical Resistance of Oxygen-Underdoped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) Single Crystals // Journal of Low Temperature Physics. 2014. Vol. 175, № 3. – Pp. 614–630.
37. Mohanta A. et al. Intergranular percolation in granular YBCO/BaTiO₃ composites // Indian Journal of Physics. 2009. Vol. 83, № 4. – Pp. 455–463.
38. Salem M.K.B. et al. SiO₂ nanoparticles addition effect on microstructure and pinning properties in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // Ceramics International. 2014. Vol. 40, № 3. – Pp. 4953–4962.
39. Hannachi E. et al. Higher intra-granular and inter-granular performances of YBCO superconductor with TiO₂ nano-sized particles addition // Ceramics International. 2018. Vol. 44, № 15. – Pp. 18836–18843.
40. Slimani Y. et al. Flux pinning properties of YBCO added by WO₃ nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 810. – Pp. 151884.
41. Hannachi E. et al. Comparative study of thermal fluctuation induced conductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ containing Nano-Zn_{0.95}Mn_{0.05}O and Nano-Al₂O₃ particles // Solid State Sciences. 2020. Vol. 105. – Pp. 106264.
42. Sahoo B. et al. Effect of artificial pinning centers on YBCO high temperature superconductor through substitution of graphene nano-platelets // Materials Chemistry and Physics. 2019. Vol. 223. – Pp. 784–788.

43. *Ushakov A.V. et al.* Investigation of the nanocomposite material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{ZrO}_2$ as a resistive superconducting fault-current limiter // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. V. 30, № 16. – Pp. 15592–15598.
44. *Abdulhayi A., Gholap A.V., Abd-Shukor R.* Effect of Different Nano-sized MgO Addition on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductor // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2019. V. 32, № 9. – Pp. 2837–2847.
45. *Alotaibi S.A. et al.* Superconducting properties of YBCO bulk co-embedded by nano- BaTiO_3 and WO_3 particles // *The European Physical Journal Plus*. 2022. V. 137, № 1. – Pp. 1–14.
46. *Карнов И.В. и др.* Исследование микроструктурных особенностей, фазового состава и магнитных свойств композитов на основе YBCO и добавок несверхпроводящего компонента CuO, полученного в плазме дугового разряда низкого давления // *Материаловедение*. 2020. № 6. – С. 27–32.
47. *Mohd Yusuf N.N. et al.* Structural and superconducting properties of thermal treatment-synthesised bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor: Effect of addition of SnO_2 nanoparticles // *Materials*. 2018. V. 12, № 1. – Pp. 92.
48. *Mellekh A. et al.* Nano- Al_2O_3 particle addition effects on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$ superconducting properties // *Solid state communications*. 2006. T. 140, № 6. – С. 318–323.
49. *Li G.Z., Chen C., Wang M.* BiFeO_3 nanoparticle doping effect on the growth and properties of Y–Ba–Cu–O superconductors // *Superconductor Science and Technology*. 2020. V. 34, № 1. – Pp. 015007.
50. *Salama A.H. et al.* YBCO as a transition metal oxide ceramic material for energy storage // *Bulletin of the National Research Centre*. 2019. Vol. 43, № 1. – Pp. 1–11.
51. *Božin E.S., Huq A., Shen B., Claus H., Kwok W.K., Tranquada J.M.* Charge-screening role of *c*-axis atomic displacements in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and related superconductors // *Physical Review B*. 2016. № 93 (5). – Pp. 054523.
52. *Cava R.J., Batlogg B., Rabe K.M., Rietman E.A., Gallagher P.K. and Rupp L.W.* Structural anomalies at the disappearance of superconductivity in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Evidence for charge transfer from chains to planes // *Physica C*. 1988. Vol. 156. – Pp. 523–527.
53. *Слетер Дж.* Диэлектрики, полупроводники металлы – М.: Мир, 1969. – 647 с.
54. *Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A. et al.* Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ // *Physica C*. 1990. Vol. 165. – Pp. 419–433.
55. *Benzi P., Bottizoa E., Rizzi N.* Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors // *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 269. – Pp. 625–629.

Поступила в редакцию 15 августа 2022 г.

UDC 538.945.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-42-57

Properties of YBCO Ceramics Depending on Oxygen Doping

*A.E. Rabadanova, S.Kh. Gadzhimagomedov, D.K. Palchaev, M.Kh. Rabadanov,
Zh.Kh. Murlieva, Sh.P. Faradzhev*

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; rabadanova.aida@mail.ru

Samples of YBCO superconducting compounds were fabricated and studied: microcrystalline ceramics obtained by conventional ceramic technology (OCT) and ceramics obtained by compacting micro- and nanopowders. The results of studies of the structure and electrical properties of these ceramics with a density from ~ 2.6 to ~ 5.8 g/cm³, which have a predominantly orthorhombic superconducting phase with an oxygen content of at least ~ 6.83 , are presented. For YBCO ceramics obtained by compacting 80 % micropowder with 20 % nanopowder, an increase in the absolute values of the electrical resistance at 300 K (ρ_{300}) and a change in the nature of conductivity from metallic to semiconductor were found. During compaction, the number of superconducting phases characteristic of a microcrystalline powder is retained, but the dominance of the phase with a high level of doping is revealed. It is shown that, other things being equal, an increase in the sintering temperature leads to structural transformations associated with a change in the content and ordering of oxygen atoms in the YBCO cells, which, in turn, leads to a change in the transition onset temperature. Results are presented that indicate a relationship between the values of the temperature coefficients of electrical resistance (TCR) and the level of doping (p). Attention is drawn to the determining role of the change in volume in the formation of superconducting characteristics, to the problem of achieving their optimal values and obtaining phases with given values of the degree of doping.

Keywords: *high-temperature superconductivity, YBCO, doping, electrical resistance, temperature coefficient of electrical resistance, oxygen content.*

Received 15 August 2022