

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

На правах рукописи

ОРЛОВА ТАТЬЯНА СЕРГЕЕВНА

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

с п е ц и а л ь н о с т ь

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
ПАРФЕНЬЕВ Роберт Васильевич

доктор физико-математических наук,
ГУТКИН Михаил Юрьевич

доктор физико-математических наук,
СТРАУМАЛ Борис Борисович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН

Защита состоится « ____ » _____ 2012 г. в ____ часов на заседании диссертационного
совета Д 002.205.01 при Учреждении Российской академии наук Физико-техническом инсти-
туте им. А.Ф. Иоффе РАН по адресу:
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке института по адресу:
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

.Автореферат разослан « ____ » _____ 2012 г.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вы-
шеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

А.А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

В настоящее время легирование ВТСП рассматривается многообещающим подходом, направленным на улучшение транспортных свойств границ. J. Mannhart с сотрудниками впервые продемонстрировали, что введение кальция в бикристаллическую пленку $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с симметричной 24° [001]-границей наклона приводит к увеличению J_c при 4.2 К почти на порядок. Обсуждаемые в литературе различные механизмы влияния Ca на межзеренный ток носят противоречивый характер. Фактически природа влияния кальция на J_c через границу в пленках оставалась невыясненной, что было связано, по-видимому, с не-

достатком экспериментальных данных. В первую очередь, это касается структурных исследований. Влияние легирования Са на межзеренный ток в объемных ВТСП материалах вообще не изучалось, в то время как характер замещения в них может отличаться от случая тонких пленок, а также могут возникать сегрегационные эффекты в границах. Поэтому исследование влияния Са на критический ток ВТСП керамик, поиск других «активных» примесей, увеличивающих этот ток и улучшающих его поведение в магнитных полях, и выявление природы их воздействия являются актуальными задачами физики конденсированного состояния.

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

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

Таким образом, выяснение взаимосвязи микроструктуры совокупности ГЗ с электро-транспортными свойствами ВТСП керамик при их легировании и различных внешних воздействиях (механической нагрузки, электрических и магнитных полей) является актуальной задачей для физики ВТСП. Такие исследования могут внести значительный вклад в понимание физической природы подавления тока границами зерен и в определение основных факторов, улучшающих их транспортные свойства или управляющих ими.

Интерес к транспортным свойствам другого представителя оксидов переходных металлов с сильно коррелированным электронным поведением - манганитов - стремительно вырос после открытия в начале 1990-х годов в этих соединениях КМС. Ключевым структурным элементом, ответственным за разнообразие свойств манганитов, является марганцевая цепочка ...<Mn>-O²⁻-<Mn>-O²⁻-<Mn>...., где <Mn>= Mn³⁺ или Mn⁴⁺. Наиболее изученной сис-

темой к настоящему времени является $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Концентрация x может меняться от 0 до 1, при этом в температурном диапазоне 4.2-400 К система испытывает ряд фазовых переходов с разнообразными видами упорядочений (структурное, магнитное, зарядовое и орбитальное), определяющих ее электротранспортные свойства. Несмотря на множество работ, посвященных поведению системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в области фазовой диаграммы $x < 0.5$, где существует КМС, изучению соединений по другую сторону фазовой диаграммы ($x \geq 0.5$), у которых основным является антиферромагнитное (АФМ) зарядово-упорядоченное состояние с электрическими свойствами изолятора, было уделено существенно меньшее внимание. Считается, что ЗУ состояние сопровождается орбитальным упорядочением (ОУ) и приводит к формированию полосовых (страйповых) ЗУ/ОУ сверхструктур при $x = 1/2, 2/3, 3/4$ с параметром $q = (1-x)a^*$, где a^* – вектор обратной решетки. Однако доминирующий механизм формирования таких сверхструктур и их влияние на магнитные и электротранспортные свойства манганитов оставались фактически невыясненными. Как и в случае ВТСП, подходящее легирование в манганитах, а именно легирование на места Mn, может существенно воздействовать на страйповую сверхструктуру и физические свойства и, следовательно, служить ключевым экспериментом в выяснении основных факторов, ответственных за формирование сверхструктур. В связи с этим представляется важным и актуальным проведение комплексного исследования влияния легирования на места Mn на формирование сверхструктуры и результирующие магнитные и транспортные свойства для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$).

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

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

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

3. Провести систематическое исследование влияния микроструктуры совокупности ГЗ на транспортные свойства ВТСП керамик при легировании их рядом других примесных элементов (Ag, Pt, Zr, K, Cl) для возможного установления микроструктурных особенностей ГЗ, приводящих к увеличению I_c и улучшению его поведения в магнитных полях.
4. Выявить возможности и условия изменения транспортных свойств ВТСП керамик (зерно-граничной сетки джозефсоновских контактов) сильным электрическим полем.
5. Изучить влияние легирования на места марганца примесными элементами (Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Cr, Ru) с разным заполнением электронной d -оболочки на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченной сверхструктуры для $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганита и определить
 - i) доминирующий параметр легирующей примеси, ответственный за стабилизацию или дестабилизацию сверхструктуры,
 - (ii) микроструктурные особенности сверхструктуры в легированных манганитах,
 - (iii) влияние легирования на температуру перехода в зарядово-упорядоченное состояние, магнитные и электрические свойства.

Научная новизна. Большинство полученных в работе результатов являются приоритетными.

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

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

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

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

- Для лантан-марганцевых манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M: Fe, Cr, Ru, Cu, Ni, Ga, Mg) установлено универсальное для всех допантов соотношение, описывающее изменение тем-

пературы зарядового упорядочения T_{CO} при увеличении степени легирования через изменение эффективной относительной концентрации $n_{Mn^{3+}} = Mn^{3+}/(Mn^{3+} + Mn^{4+})$ ионов Mn^{3+} : $T_{CO} \sim C n_{Mn^{3+}}$, где C - константа, зависящая только от валентности примеси и не зависящая от электронной структуры d -оболочки.

- При легировании системы $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}MyO_3$ рутением ($M=Ru, y=0.07$) обнаружен фазовый переход из антиферромагнитного состояния со свойствами изолятора в ферромагнитное состояние с проводимостью, близкой к металлической. Показана определяющая роль валентности примесного катиона в этом переходе.

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

Научная и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение, поскольку вносят существенный вклад в понимание механизмов изменения межзеренных электротранспортных свойств поликристаллических ВТСП материалов при легировании и воздействии внешних факторов (механического нагружения и электрического поля), а также механизмов влияния легирования на зарядовое упорядочение, формирование страйповых сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства для $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x > 0.5$) манганитов. Совокупность полученных в работе результатов, по мнению автора, составляет основу нового научного направления - влияние микроструктуры на функциональные свойства материалов с сильно коррелированным электронным поведением.

На основе полученных результатов были развиты физические модели и теории поведения ВТСП материалов как джозефсоновской среды в условиях воздействия механической нагрузки [Мейлихов Е.З.//СФХТ, 1991, т.4, №12, с. 2297-2317] и электрического поля [Dominguez D, Wiecko C., Jose J.V.// Phys. Rev. Lett. 1999, v. 83, N20, p.4164-4167]. Полученные данные для манганитов предполагают развитие новых теоретических моделей формирования ЗУ/ОУ сверхструктур с учетом электронного (сверх)обмена как основного механизма орбитального упорядочения. Выполненные исследования могут найти свое применение в областях приборостроения, связанных с созданием электронных устройств на базе управления слабосвязанным поведением границ в ВТСП материалах, а

также для «лечения» слабых границ зерен в ВТСП носителях тока. В работе сделан практический вывод о предпочтительности использования для нанесения ВТСП пленок подложек, обеспечивающих сжимающие напряжения на границе раздела пленка-подложка и тем самым улучшающих сверхпроводящие характеристики.

Положения, выносимые на защиту.

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

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

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

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

5. Для систем манганитов $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, легированных примесями M: Fe, Cr, Ru, Cu, Ni, Ga, Mg с разным заполнением электронной d -оболочки, изменение температуры зарядового упорядочения T_{CO} при увеличении степени легирования ($0 < y \leq 0.05$) определяется изменением эффективной относительной концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+} / (\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} и описывается универсальным соотношением $T_{CO} \sim C n_{\text{Mn}^{3+}}$. При этом для примесей M,

входящих в манганит с равной валентностью (+2 или +3), коэффициент пропорциональности C одинаков и не зависит от электронной структуры их d -оболочки.

6. Легирование рутением вызывает фазовый переход системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ (при $y \approx 0.07$) из антиферромагнитного состояния со свойствами изолятора в ферромагнитное состояние с близкой к металлической проводимостью. Определяющая роль в этом переходе принадлежит валентности легирующего катиона.

7. Электронный (сверх)обмен является доминирующим фактором, ответственным за формирование страйповых ЗУ/ОУ сверхструктур в легированных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ манганитах, по сравнению с механизмом коллективного ян-теллеровского упорядочения. Электронная структура d -оболочки примесного катиона оказывает критическое влияние на формирование страйповой ЗУ/ОУ сверхструктуры. Сверхструктура сохраняется только при легировании примесями (Fe, Ni) с активным $d(z^2)$ электроном, при этом она несоразмерна и ее параметр q определяется концентрацией ионов, участвующих в упорядочении $d(z^2)$ -орбиталей: $q \approx (\langle \text{Mn}^{3+} \rangle + 1/3y)a^*$ ($\langle \text{Mn}^{3+} \rangle$ - эффективная концентрация ионов Mn^{3+} , a^* - параметр обратной решетки).

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

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Школе по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ (Красноярск, 1989), International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Eugene, Oregon, USA, 1993), European Conference on Applied Superconductivity EUCAS 93 (Gottingen, Germany, 1993), 1st German-Russian Symposium "Physics of Novel Materials" (Kleinwalsertal, Austria, 1993), 11th International Conference "Solid Compounds of Transition Elements" (Wroclaw, Poland, 1994), 4th International Congress on Superconductivity (Orlando, USA, 1994), Intergranular and Interphase Boundaries in Materials ИВ95 (Lisbon, Portugal, 1995); ИВ98 (Prague, Czech Republic, 1998), International Conference on Molecular and Oxide Superconductors (Karlsruhe, Germany, 1996), International Workshop "Multiscale Phenomena in Plasticity" (Ouranopolis, Greece, 1999), International Workshop on Applied Aspects of Interface Science (Санкт-Петербург, 1999), на симпозиумах двухстороннего Российско-Германского сотруд-

ничества по физике и химии новых материалов (Казань, 1993, Санкт-Петербург, 1995, Екатеринбург, 1999, Новосибирск, 2002), International Workshop on Interface Controlled Materials: Research and Design (Санкт-Петербург, 2000), V Bilateral Russian-German Symposium on Advanced Materials with Collective Electronic Phenomena (Erlangen-Nurnberg, Germany, 2000), Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующие явления» (Тамбов, Россия, 2003). 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (Nove Grady, Czech Republic, 2005), 10th Franco-American Seminar “ Functional Oxides Caen-Paris-Chicago-Urbana” (Caen, France, 2006), 10-м международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (п. Лоо, Россия, 2007), Московских международных симпозиумах по магнетизму (Москва, 2008 и 2011), а также на приглашенных научных семинарах в Argonne National Laboratory (USA), Forschungszentrum Karlsruhe (Germany), University of Seville (Spain), Ecole Superieure Physique et de Chimie Industrielles (Paris, France).

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В главе 1 “Влияние структурных особенностей ВТСП-керамик на их критический ток и вольт-амперные характеристики (обзор)” рассматриваются морфологические особенности ВТСП керамик и подчеркивается, что основным микроструктурным элементом, ответственным за низкие значения критического тока I_c керамик и подавление его слабыми магнитными полями являются границы зерен. Анализируются литературные данные по изучению структуры и транспортных свойств индивидуальных ГЗ, полученные главным образом на бикристаллических ВТСП пленках на подложках. Отмечаются экспериментальные работы D. Dimos, J. Mannhart, S.E. Babcock, D.C. Labalestier, Y. Zhu, N.D. Browning, а также теоретические работы R.F. Klie, Е.З. Мейлихова и И.А. Овидько. Несмотря на существующие исследования, механизмы подавления тока границами зерен и влияния легирования кальцием на I_c остаются невыясненными. Подчеркивается, что I_c в гранулированных керамиках описывается, главным образом, теоретически в перколяционных или близких моделях. Хотя

такие модели с привлечением подгоночных функций распределения критических токов по межзеренным контактам и дают неплохое согласие с экспериментальными данными, они не вскрывают физических параметров, воздействующих на I_c и $I_c(H)$ в поликристаллических ВТСП. Подобная ситуация просматривается и с изучением ВАХ ВТСП керамик. Подчеркивается, что в литературе практически отсутствовали экспериментальные данные, отражающие взаимосвязь транспортных свойств ВТСП керамик со структурой и состоянием сетки границ зерен. Изучение такой взаимосвязи в условиях воздействия на микроструктуру или состояние границ зерен легированием или внешними факторами (например, механическим нагружением и электрическим полем) представляется эффективным подходом в выяснении параметров, ответственных за модуляцию критического тока границами. Исходя из всего этого, были поставлены задачи исследования, касающиеся ВТСП керамик.

В главе 2 «Экспериментальные методы приготовления и исследования материалов» перечислены использованные в работе материалы и методы их изготовления, описаны методики исследования микроструктуры, механических и физических свойств керамик. Применялись современные взаимодополняющие методы исследования микроструктуры (кристаллографической и композиционной), при этом особая роль отводилась локальной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) *in situ* в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе (STEM) с ультрамалой пробой <0.8 nm. Использовались методики, позволяющие получать электронную дифракцию (ED) и высокоразрешающие изображения (HREM) структуры при сканировании по температуре в интервале 91-300 К.

Глава 3 «Механические свойства и влияние механической нагрузки на критический ток и вольт-амперные характеристики высокотемпературных сверхпроводников». Были проведены исследования влияния одноосной сжимающей нагрузки P на температуру перехода T_c и критический ток I_c для $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ керамик с разными характеристиками сверхпроводящего перехода: $90 \leq T_c \leq 93$ К и $1 \leq J_c \leq 50$ А/см² при 77 К, а также для $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-8}$ ($0 \leq x \leq 1$) и $Bi_{1/85}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_{3.1}O_y$ керамик. Все исследованные материалы показали в той или иной степени смещение температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ в сторону высоких температур, а кривых ВАХ при 77 К в сторону больших токов (рис.3.1). Полученные максимальные величины $dT_c/(T_c dP) \approx 10^{-3}$ kbar⁻¹ (0.01 GPa⁻¹) находятся в хорошем согласии с данными литературы для $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ керамик при гидростатическом сжатии. Абсолютное изменение критического тока ΔI_c (или его плотности ΔJ_c) в первом приближении растет с величиной J_c , однако относительное изменение $\Delta J_c/J_c$ и коэффициент чувствительности критического тока к напряжению $k_c = \Delta J_c/(J_c \Delta \sigma)$ увеличиваются с понижением величины J_c (рис.3.2,а). Изменение J_c достигает 15%. Сдвиг ВАХ под действием

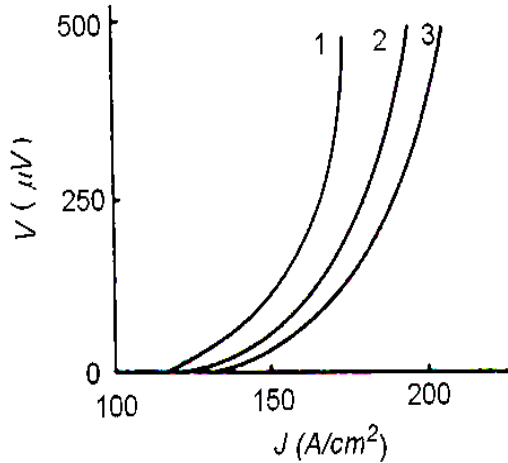


Рис. 3.1. Влияние сжимающей нагрузки σ , МПа: 0 - (1), 10 - (2), 40 - (3) на ВАХ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. $T=77$ К.

нагрузки определяется не только изменением критического тока, но и крутизны ВАХ. Для всех исследованных керамик коэффициент токовой чувствительности к напряжениям $k=\Delta J/(J\Delta\sigma)$ в близкой к линейной области ВАХ и сжимающих напряжениях в образце $\sigma=50$ МПа лежит в области $2-5 \text{ GPa}^{-1}$. Влияние нагрузки на ВАХ ВТСП керамики имеет место только при температурах ниже T_c : нагружение образцов в нормальном состоянии как при комнатной температуре, так и при 95 К, показало полное отсутствие эффекта нагрузки.

Изменение последовательности приложения тока и нагрузки не влияет на результат.

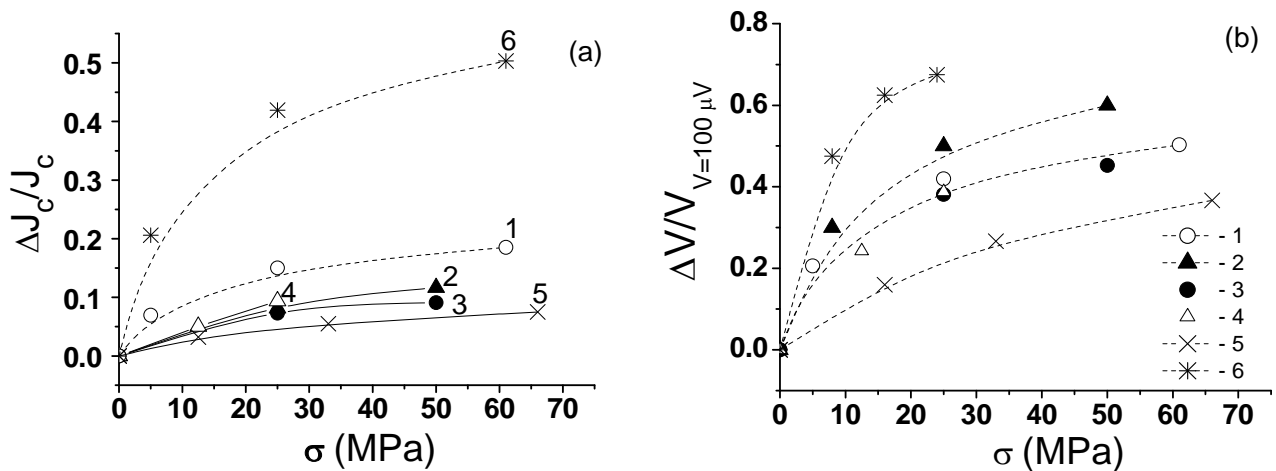


Рис. 3.2. Относительное изменение плотности критического тока $\Delta J_c/J_c$ (a) и относительный сдвиг ВАХ $\Delta V/V$ в точке $V=100 \text{ }\mu\text{V}$ линейной области ВАХ при $I=\text{const}$ (b) под действием одноосного сжимающего нагружения в зависимости от напряжения σ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ керамик, имеющих различную величину J_c , A/cm^2 : 40 (1), 86 (2), 110 (3), а также для керамик $\text{Y}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ с $J_c=80 \text{ A/cm}^2$ (4), $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_y$ с $J_c=40 \text{ A/cm}^2$ (5) и обработанной водородом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ с $J_c=25 \text{ A/cm}^2$ (6). $T=77$ К.

В гранулированных ВТСП системах величина критического тока, а, следовательно, и ее изменение под действием нагрузки, лимитируются наиболее слабыми в структуре керамики связями (зернограничными контактами), участвующими в формировании перколяционных путей для критического тока. Наклон ВАХ (dV/dJ) в ее линейной части фактически характеризует дифференциальное удельное сопротивление сетки межзеренных контактов (границ зерен), участвующих в переносе транспортного тока. Различный по величине эффект влияния механической нагрузки на T_c и J_c связан с тем, что в структуре со слабыми связями она действует одновременно на разные структурные компоненты: на S -фазу кристаллитов (зе-

рен), в основном определяющую T_c , и на зернограничные слабые связи SIS или SNS (фактически на I - или N - фазу), свойства которых характеризуют J_c . Изменение плотности критического тока $\Delta J_c/J_c$ (рис. 3.2,а) и относительный сдвиг $\Delta V/V$ ВАХ в ее линейной области при $I=\text{const} > I_c$ (рис. 3.2,б), определяющий изменение сопротивления $\Delta R/R$, увеличиваются с ростом приложенного напряжения σ нелинейно, приближаясь к насыщению при $\sigma=30-50$ МПа, для всех исследованных видов керамик.

Сравнение влияния на токовые характеристики знака деформации проводилось путем пропускания тока вдоль и поперек оси сжатия. Для разных вариантов пропускания тока шаровая компонента тензора напряжений одна и та же, однако смещение ВАХ различно по величине и знаку (рис.3.3). Оно коррелирует не с напряжением, а с упругой деформацией в направлении тока: величина смещения ВАХ оказалась пропорциональной деформации: $\Delta J_c^{\perp} / \Delta J_c^{\parallel} \approx -\nu$, что близко к соотношению деформаций $\varepsilon_{\perp} = -\nu\varepsilon_{\parallel}$, где коэффициент Пуассона $\nu \approx 0.173$ для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

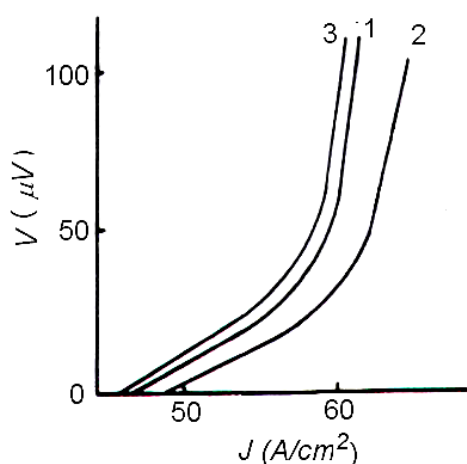


Рис. 3.3. Влияние знака деформации на ВАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики. σ , МПа: 0 (1), 50 (2 – сжатие, 3 – растяжение).

ет реальных физических факторов, определяющих изменение величины критического тока слабой связи под действием механического нагружения.

Изучение керамик с различными структурными особенностями: с отклонением от стехиометрии в катионном составе, с пониженным содержанием кислорода вследствие специальной обработки водородом, а также легированных серебром, показало, что эффект нагрузки является структурно-чувствительной характеристикой. Ослабление зернограничных связей за счет обработки водородом повышает эффект нагрузки на J_c в 3-4 раза и на сдвиг ВАХ в 2-3 раза (кривые б на рис.3.2,а,б). Введение серебра как в иттриевые, так и висмутовые керамики приводит к подавлению эффекта нагрузки независимо от способа легирования, что, вероятно, связано с металлизацией токонесущих границ зерен за счет сегрегации в них Ag, которая, как было показано нами на подобных керамиках, имеет место в узкой (~ 1 нм) об-

Теоретическое рассмотрение наших результатов по влиянию одноосного сжатия на J_c было проведено Е.З. Мейлиховым [СФХТ, 1991, т.4, №12, с. 2297-2317], в котором эффект нагрузки связывается с изменением под действием давления свойств слабых межгранульных связей (толщины и площади контакта), вызванным деформацией межгранульных «прослоек» и самих гранул-зерен в области их контактов. Данная модель дает качественное и определенное количественное объяснение ряду экспериментальных результатов, однако она не вскрывает

ласти вокруг ГЗ и приводит к преимущественному SNS характеру зернограничных слабых связей. В таких узких металлизированных контактах ($d_N/\xi_N < 1$, где d_N - толщина слоя нормального металла, ξ_N - длина когерентности в слое нормального металла) параметр порядка Δ_G на границе контакта будет подавляться в соответствии с теорией близости, и реакция J_c на давление должна практически отсутствовать, так как давление не влияет существенно на ξ_N в нормальном металле. Кроме того, в работе также было показано, что легированные серебром керамики обладают значительно более сильной склонностью к микропластическому деформированию, что может способствовать более равномерному распределению напряжений на токонесущих границах и тем самым уменьшать локальные напряжения на слабых связях и, следовательно, эффект нагрузки.

В работе изучалось одновременное воздействие одноосного сжатия и магнитного поля для ВТСП керамик различного состава и структуры с J_c от единиц до 150 A/cm^2 при 77 K . Оказалось, что одновременно с уменьшением критического тока в магнитном поле понижается и чувствительность его и ВАХ к механической нагрузке, при этом поля $H \geq 50 \text{ Oe}$ практически полностью подавляют эффект одноосной нагрузки. Обнаружено, что в магнитных полях $H > 20 \text{ Oe}$ эффекты воздействия нагрузки и поля на ВАХ не аддитивны. Это связано с тем, что магнитное поле существенно нарушает изотропию керамики и одноосное нагружение осуществляется уже в условиях сильно анизотропной среды.

Представлены также результаты исследования эффекта одноосного нагружения на ВАХ для различных пленок с критическими токами от единиц A/cm^2 до 10^6 A/cm^2 . Показано, что подобно случаю ВТСП керамик, эффект одноосного нагружения в пленках также определяется величиной и знаком деформации. Для тонких монокристаллических пленок с большими значениями $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ эффект нагрузки на J_c по величине значительно меньше (порядка $dT_c/(T_c dP)$) по сравнению с керамиками. В более толстых пленках микронной толщины, обладающих низкими значениями J_c (по-видимому, из-за внесения слабых связей на границах блоков) эффекты нагрузки возрастают, что также указывает на особую роль границ зерен в σ -эффекте в керамиках.

Глава 4 «Влияние легирования на микроструктуру ВТСП керамик и результирующие транспортные свойства» посвящена изучению легирования ВТСП керамик различными примесными элементами, такими как Ag, Pt, Zr, Ca, K и Cl, на изменение состояния (микроструктурного и композиционного) границ зерен, включая возможные сегрегационные эффекты, в сопоставлении с их результирующими транспортными свойствами, т.е. с величиной J_c и поведением $I_c(T)$ и $I_c(H)$.

Основное внимание в данной главе было уделено изучению легирования кальцием. Нами был обнаружен большой эффект легирования Ca на транспортный ток ВТСП керамик

и экспериментально доказана его электронная природа. В процессе приготовления керамик Са вводился двумя путями. В первом случае (I-тип) Са добавлялся как потенциальный заместитель для Ду в количестве, равном дефициту Ду, т.е. готовились керамики номинального состава $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (S образцы) и $\text{Dy}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7-\delta}$ ($z=0.2, 0.3$) (D образцы). Во втором случае (II-тип) в процессе приготовления керамик Са добавлялся как избыточный элемент к стехиометрическому соотношению $\text{Dy}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ для основных катионов: $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ca}_z$ [$\text{Dy}123/\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 0.2$)]. Легирование кальцием по I типу значительно понижало T_c , однако ее уменьшение различалось для S и в D образцов и, соответственно, равнялось $\Delta T_c \approx 10$ К и 30 К для $z=0.2$ (рис. 4.1).

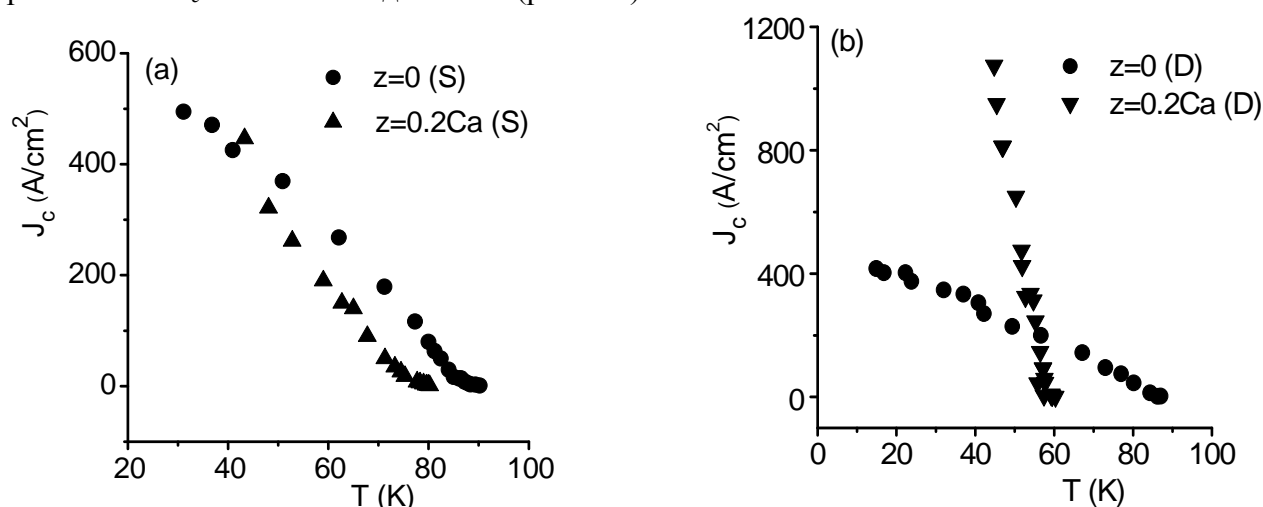


Рис. 4.1. Температурные зависимости плотности критического тока для S (a) и D (b) образцов.

Методом EDX *in situ* в STEM с ультрамалой (<1 nm) пробой электронного пучка удалось не только измерить концентрационный профиль Са поперек ГЗ, но и проанализировать характер замещения в зернах и ГЗ. Оказалось, что для I типа легирования в большинстве «чистых» (свободных от вторичных фаз) ГЗ концентрация Са и характер («сценарий») замещения практически полностью совпадали с таковыми, найденными для одного из зерен, образующих эту границу. При этом в S образцах количество зерен и ГЗ с преимущественным замещением мест Ду и Ва было приблизительно одинаковым, в то время как в D образцах в большинстве зерен и ГЗ кальций замещал главным образом Ду (таблица 4.1).

Такое различие в «сценарии» замещения объясняется формированием микроструктуры образцов в неравновесных условиях, в которых локальные напряжения (деформации) могли играть существенную роль и значительно различаться для крупнозернистых S и мелкозернистых D образцов. В S образцах при понижении температуры зерна с более высокой T_c первыми переходят в сверхпроводящее состояние и обеспечивают создание перколяционных путей, чем и объясняется более высокая для них $T_c \approx 81$ К. Это хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым $T_c \approx 78$ К для $\text{YBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В S образцах именно ГЗ с заме-

шением в них мест Ва определяли J_c при температурах, близких к T_c , так как при таких температурах зерна с замещением мест Ду еще не переходили в сверхпроводящее состояние. Предпочтительное замещение кальцием мест Ва (S керамика) в ГЗ, определяющих критический ток, практически не изменяло J_c (рис. 4.1,а), в то время как такое замещение мест Ду (D керамика) привело к большому (в 5-7 раз уже при $T \approx 0.8T_c$) увеличению критического тока (рис. 4.1,б) и к его стабилизации в магнитных полях ($H < 80$ Ое) (рис. 4.2). Полученные результаты позволили сделать важное заключение, что именно разница в валентности (а не в размерах) Са и замещаемого катиона в границах зерен является главным фактором, определяющим улучшение межзеренного критического тока при легировании Са.

Таблица. 4.1. Распределение Са в образцах, легированных по типу номинального замещения Ду.

| Номинальный состав | Реальный состав зерен | Реальный состав «чистых» ГЗ |
|--|--|--|
| $Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (S образцы) | $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.2, y < 0.01$) - 60% зерен; $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1, x < 0.01$) - 40% зерен | $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.22, y < 0.01$) - 50% ГЗ; $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1, x < 0.01$) - 50% ГЗ; |
| $Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_{2.8}O_{7-\delta}$ ($z=0.2$) (D образцы) | $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.0, x < 0.01$) - 10% зерен; $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.13 \leq x \leq 0.2, y < 0.01$) - 90% зерен | $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.1, x < 0.01$) - 10% ГЗ; $Dy_{1-x}Ca_xBa_{2-y}Ca_yCu_3O_{7-\delta}$ ($0.15 \leq x \leq 0.2, y < 0.01$) - 90% ГЗ; |

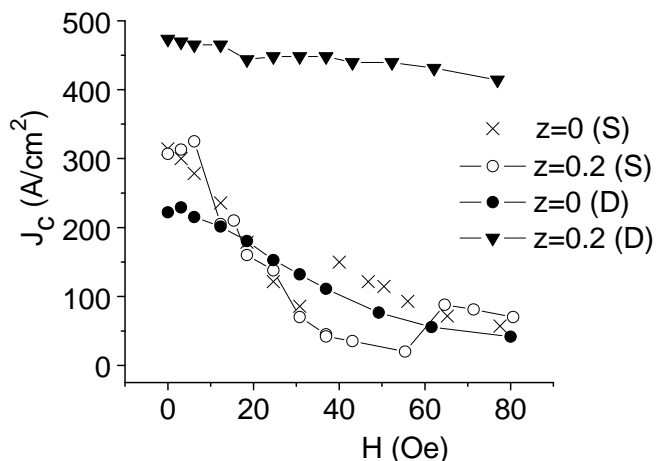


Рис. 4.2. Зависимости J_c при 50 К от магнитного поля для $Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (S) и $Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_{2.8}O_{7-\delta}$ (D) керамик.

Ду обеспечивало большое увеличение тока ($J_c > 10^3$ А/см² при $T \leq 0.8T_c$) (рис. 4.4), аналогичное случаю легирования по I-типу ($Dy_{1-z}Ca_zBa_2Cu_{2.8}O_{7-\delta}$). При этом при одинаковом номинальном содержании Са T_c была примерно на 10 К больше в образцах II-типа за счет меньшей его концентрации в зернах. Предпочтительное замещение кальцием мест Ду в ГЗ приводит к изменению слабосвязанного состояния зернограничной сетки с SIS на SNS при обоих типах легирования. Характер зернограничного слабосвязанного поведения определялся пу-

В легированных по II типу керамиках Dy_{123}/Ca_z ($0 \leq z \leq 0.2$) концентрация Са в зернах была ниже, Са сегрегировал в большинстве «чистых» ГЗ, замещая при этом главным образом места Ду (таблица 4.2). Концентрация Са в ГЗ в 1.5-3.5 раза превышала таковую в образующих границу зерен, при этом ширина зоны сегрегации составляла примерно ± 5 нм (рис. 4.3). Отметим, что сегрегация Са в границах ВТСП керамик была обнаружена впервые. Предпочтительное замещение в ГЗ мест

тем анализа зависимостей $I_c(T)$. Известно, что вблизи T_c они описываются уравнением $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$ с $\alpha=1$ для SIS и $\alpha=2$ для SNS контактов. При замещении мест Ba (S образцы, I-тип) SIS характер зернограничного связывания сохранился.

Таблица 4.2. Средняя концентрация Ca (at%) в объеме и в границах зерен, измеренная методом EDX *in situ* в ТЕМ, и средние значения величин x и y в $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

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

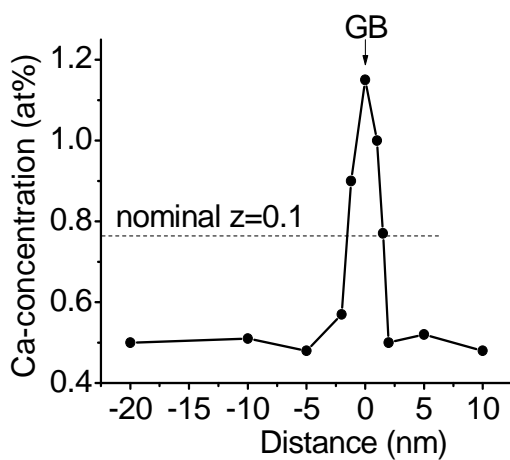


Рис. 4.3. Концентрационный профиль Ca поперек «чистой» ГЗ в 123/0.1Ca.

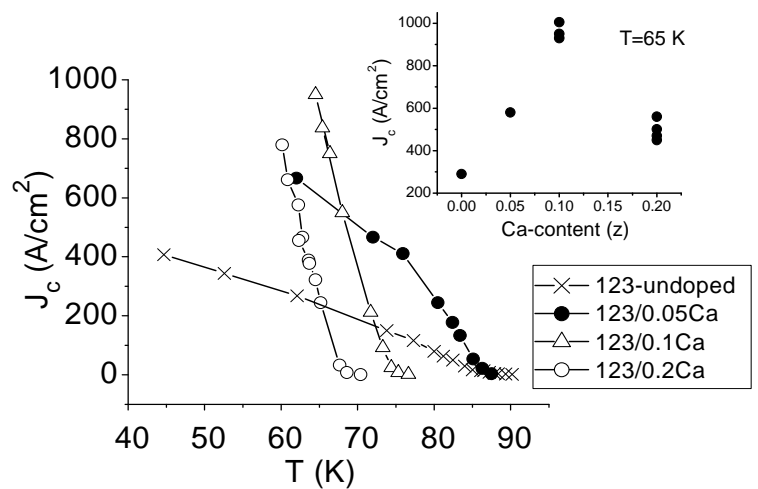


Рис.4.4. Температурные зависимости J_c для керамик 123/ Ca_z . Вставка: зависимость J_c от номинального уровня легирования z для системы 123/ Ca_z при 65 К.

Приводятся результаты исследования влияния температуры отжига T_{oxg} , определяющей содержание кислорода, на эффект легирования Ca. При изменении T_{oxg} керамики $\text{Dy}123/\text{Ca}_z$ ($z=0.2$) с оптимальной для $\text{Dy}123$ величины 480°C на $T_{oxg}=550^\circ\text{C}$ был получен небольшой дефицит кислорода $\Delta_{oxg}\approx 0.04$ в $\text{Dy}123/0.2\text{Ca}$ (550°C) по сравнению с $123/0.2\text{Ca}$ (480°C) керамикой. Оказалось, что наличие такого дефицита кислорода приводит к повышению T_c (на $\sim 10\text{K}$) по сравнению с полностью наокислороженными образцами, т.е. уменьшение концентрации носителей заряда (дырок) за счет дефицита кислорода может компенсировать в некоторой мере избыток носителей, образовавшийся за счет замещения Dy^{3+} ионами Ca^{2+} . Повышение T_{oxg} также влияет на величину сегрегации Ca и «сценарий» замещения в ГЗ, модулируя тем самым величину критического тока и его поведение с температурой. Полученные результаты показывают, что путем выбора оптимальных технологических параметров (например, изменением T_{oxg}) можно достичь значительного увеличения J_c , минимизируя при этом уменьшение T_c .

В работе также предпринималось легирование натрием и калием путем добавления

Na_2CO_3 , NaCl или KClO_3 к окислам основных элементов при изготовлении керамик. При этом Na и K вводились по типу номинального замещения диспрозия или же добавлялись как избыточные к 1:2:3 стехиометрии основных компонентов. Значительное увеличение J_c (в 3-4 раза при $T=77$ К) и изменение характера зернограничных слабых связей от SIS к SNS типу было получено только при легировании обоими хлорсодержащими соединениями. Методами EDX в STEM было показано, что во всех исследуемых соединениях Na не входил в 123 зерна и только небольшие следы K и Cl были зафиксированы в 123 матрице при легировании K- и Cl-содержащими соединениями, чем и объясняется слабое изменение T_c (в пределах 90-93.5 К) для исследованных образцов. Никаких следов Na не было обнаружено и в границах зерен. Фактически Na терялся полностью в процессе приготовления керамик. Впервые была обнаружена и измерена сегрегация K и Cl в ГЗ для ВТСП керамик. Cl сегрегировал в «чистых» границах с концентрацией 0.3-0.9 at.%. Ширина сегрегационного профиля (обогащенный хлором слой вокруг границы) варьировалась в больших пределах от ± 5 до ± 15 nm для различных границ. Калий тоже сегрегировал в отдельных «чистых» границах, но с меньшей концентрацией ≤ 0.3 at.%. Анализ полученных данных позволил сделать вывод, что именно сегрегация хлора в ГЗ приводит к значительному увеличению плотности критического тока (в 3-4 раза при $T=77$ К) и изменению поведения зернограничной сетки от SIS к SNS типу.

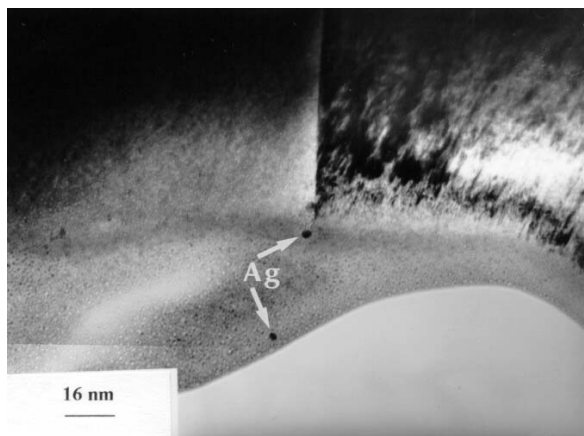


Рис. 4.5. ТЕМ изображение «чистой» ГЗ с преципитатами Ag (показаны стрелками) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.4$).

Для исследования влияния легирования серебром на токонесущие характеристики «чистых» ГЗ были приготовлены высокоомогенные керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ (S образцы) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) (D образцы) золь-гель методом, позволяющим производить смешивание исходных компонентов на атомном уровне. Методом EDX спектроскопии в STEM было обнаружено, что серебро очень слабо растворяется в YBCO решетке (реальное значение $x_r \leq 0.03$), а выделяется, главным образом, в виде Ag-преципитатов диаметром 1-2 μm . Серебро сегрегировало в большинстве «чистых» границ в очень узкой области шириной ~ 1 nm с концентрацией, вдвое превышающей предел растворимости его в решетке зерен, что приводило к изменению характера зернограничных слабых связей, лимитирующих J_c , с SIS на SNS. Значительное увеличение J_c (более чем в 3 раза при $T=77$ К) было получено только для керамики с большой степенью легирования ($x=0.4$), для которой была обнаружена микроструктурная особенность: осаждение на «чистых» границах наноразмерных (2-5 nm) преципитатов, расположенных на среднем расстоянии ~ 30 nm друг

от друга (рис. 4.5). Такие преципитаты сравнимы по размеру с ξ и поэтому могут быть эффективными центрами пиннинга, что и объясняет значительное увеличение J_c .

Приводятся результаты по влиянию легирования Pt и Zr. Pt вводилась в виде чистого мелкодисперсного металлического порошка, а Zr - в виде окисла ZrO_2 к стехиометрическому $Dy:Ba:Cu=1:2:3$ или Cu-дефицитному $1:2:2.8$ отношению основных катионов. Zr не растворялся в 123 решетке, а приводил к формированию вторичных фаз, таких как CuO с размерами 5-15 μm , Y_2BaCuO_5 фазы субмикронного размера и наноразмерной фазы $BaZrO_3$ (30-50 nm), что способствовало измельчению зеренной микроструктуры в Zr-легированных образцах. Zr не сегрегировал в ГЗ. Только незначительные следы Pt были зарегистрированы как в зернах, так и в ГЗ. В Zr- и Pt-легированных керамиках наблюдались лишь небольшое (20-30%) увеличение J_c при $H=0$ и стабилизация J_c в полях $H < 40$ Oe, что коррелирует с их микроструктурными особенностями, введенными легированием, такими как наноразмерные (~20 nm) двойники, выходящие на ГЗ (Pt-легирование), и наноразмерные (2-5 nm) фасетки на ГЗ (Zr-легирование), которые могут обеспечить эффективный пиннинг магнитных вихрей из-за сравнимости по размеру с ξ .

Глава 5 “Эффект электростатического поля на критический ток и ВАХ в объемных ВТСП”. В начале главы 5 обсуждаются литературные данные по эффекту сильного электростатического поля E в тонких ВТСП пленках, при этом особо отмечаются работы двух научных групп, работающих под руководством J. Mannhart и X.X. Xi. Многочисленные исследования показали, что в системе металлический электрод-изолятор-сверхпроводящая ВТСП пленка поле E может влиять на T_c и ВАХ при температурах как выше, так и ниже T_c , причем знак эффекта зависит от знака поля. Что касается величины эффекта, то он является существенным лишь при малой толщине пленки и исчезает при ее увеличении до $8c$ (c – постоянная решетки). Эффект объясняется изменением концентрации носителей в тонком приповерхностном слое (на глубине проникновения поля E). Нами впервые был обнаружен и всесторонне исследован сильный E -эффект в объемных ВТСП керамиках, который качественно отличается от эффекта в тонких пленках.

Опыты проводились в системе электрод-диэлектрик-сверхпроводник (рис. 5.1) при напряженности электрического поля E от 0 до 120 MV/m. Через токовые контакты образца пропускался ток $I = \text{const} > I_c$ и измерялось напряжение V_0 . Затем включалось поле того или иного знака в направлении, перпендикулярном транспортному току, и измерялось напряжение V на потенциальных контактах (или разница $\Delta V = V - V_0$) уже в приложенном электрическом поле. На рис. 5.2 показаны экспериментальные зависимости $\Delta V/V_0 = f(E)$ для иттриевой керамики, отражающие общий характер изменения сопротивления образца ($\Delta V/V = \Delta R/R$ при $I = \text{const} > I_c$), от величины напряженности электрического поля. При подаче отрицательного

потенциала на полевой электрод зависимости $\Delta V/V_0=f(E)$ до значений $V \approx 300 \mu\text{V}$ подобны: величина $\Delta V/V$ с увеличением E вначале возрастает, затем, проходя через максимум, уменьшается и при $E > E_c \approx 70 \text{ MV/m}$ становится отрицательной. При этом значение $\Delta V/V_0$ в максимуме, который всегда находится в области полей $\sim 40 \text{ MV/m}$, с ростом V_0 снижается. Величина же E_c и значения $\Delta V/V_0$ при высоких полях $E > 80 \text{ MV/m}$ для разных V_0 остаются примерно одинаковыми. При больших токах ($V_0 \geq 600 \mu\text{V}$) влияние поля на проводимость керамики практически исчезает (кривые 5, 6 на рис. 5.2). В случае подачи на полевой электрод положительного потенциала величина V монотонно уменьшается с ростом E с самого начала (зависимости 7, 8 на рис. 5.2).

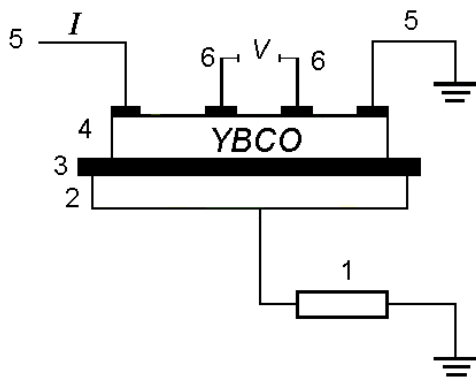


Рис. 5.1. Схема относительного расположения источника высокого напряжения (1), полевого электрода (2), диэлектрика (3) и образца (4) с токовыми (5) и потенциальными (6) контактами.

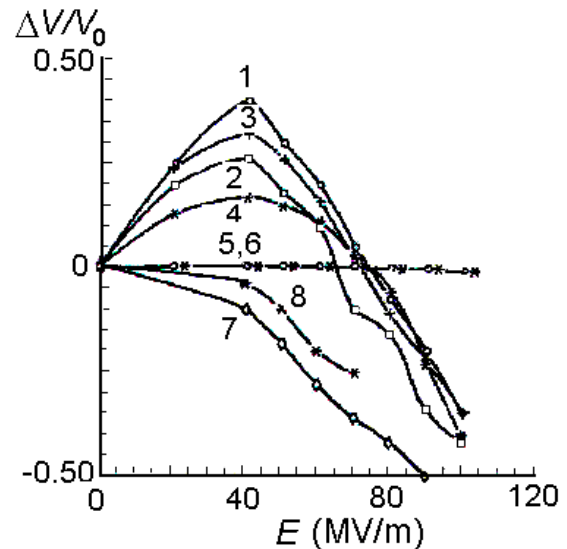


Рис. 5.2. Зависимости $\Delta V/V_0$ от E для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $V_0 = 20$ (1), 50 (2, 7), 100 (3), 300 (4), 600 (5), 1200 μV (6). Потенциал на электроде отрицательный (1-6), положительный (7,8). $T < T_c$.

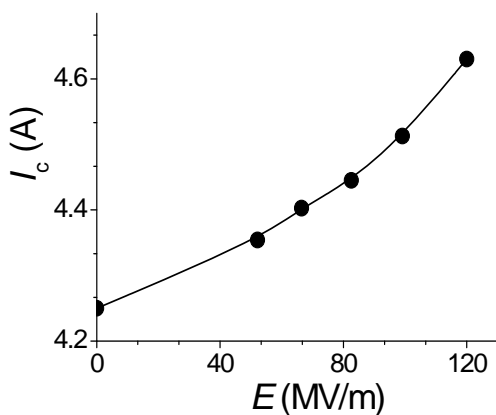


Рис. 5.3. Зависимость I_c от E при отрицательном потенциале на затворе для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. $T = 77 \text{ K}$.

В керамиках эффект поля при $E > 80 \text{ MV/m}$ не зависит от полярности потенциала на электроде, что принципиально отличает его от E -эффекта в тонких монокристаллических пленках. E -эффект имеет обратимый характер: значение V восстанавливается после снятия поля. Влияние внешнего электрического поля очень сильно ($\Delta R/R = \Delta V/V$ изменяется до 100% для малых V ($\leq 30 \mu\text{V}$) и до 40% при больших V в поле $E \geq 100 \text{ MV/m}$). Изменение I_c под действием поля 120 MV/m может достигать 15% для иттриевых керамик (рис. 5.3). Сравнительное изучение эффекта электрического поля при разных температурах показало, что он наблюдается только при $T < T_c$ и полностью отсутствует при $T > T_c$. E -эффект наблюдался также у висмутовых ВТСП: гранулированной (с $J_c \approx 40 \text{ A/cm}^2$) и текстурированных керамик, имеющих сравнительно

большие значения критических токов ($J_c=200-400 \text{ A/cm}^2$).

При включении магнитного поля эффект электрического поля на I_c (рис. 5.4) и ВАХ (рис. 5.5) быстро уменьшается и при $H \geq 30 \text{ Oe}$ практически пропадает. Исчезновение E -эффекта не связано просто с понижением величины I_c в магнитном поле, так как на других образцах с меньшими значениями критического тока он наблюдается при $H=0$ (например, кривые 4 и 1' на рис.5.5). Качественно такое же влияние магнитного поля на E -эффект наблюдается и при положительном потенциале на электроде.

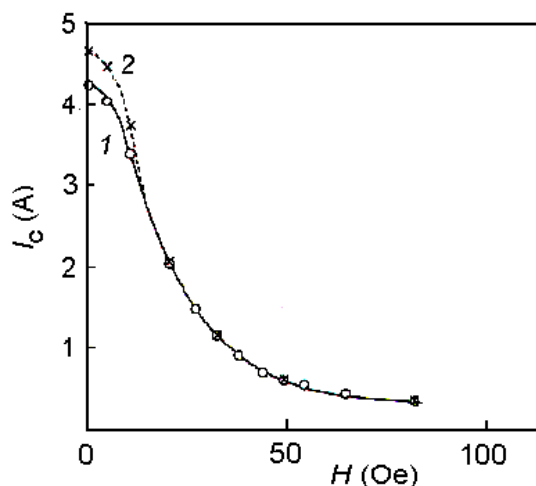


Рис. 5.4. Зависимость I_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики от магнитного поля H для разных значений электрического поля E (MV/m): 0 (кривая 1), -120 (кривая 2).

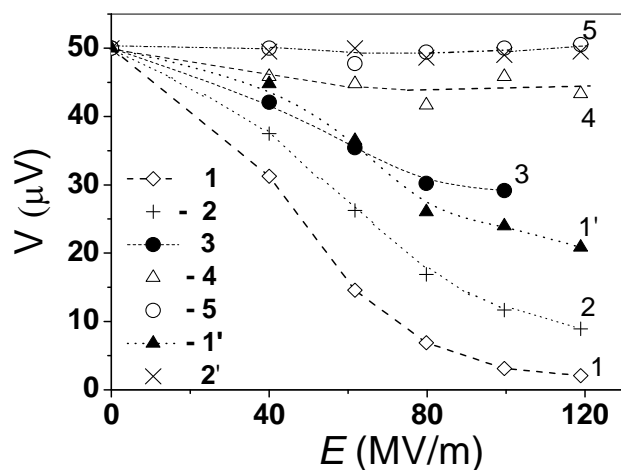


Рис. 5.5. Зависимости потенциального напряжения V от электрического поля E для двух образцов с различными критическими токами 4.3 (1-5) и 2.5 А (1', 2') при разных значениях магнитного поля и тока. H (Oe), I (A): 1 - 0, 4.9; 2 - 5.5, 4.8; 3 - 11, 4.0; 4 - 22, 3.1; 5 - 33, 2.3; 1' - 0, 3.3; 2' - 22, 2.5.

Наличие эффекта поля только в области плавного падения I_c с величиной H и отсутствие его в той области, где I_c чрезвычайно мал и его чувствительность к магнитному полю заметно понижена (где критический ток, возможно, уже протекает только по единичным перколяционным путям с сильно связанными границами), свидетельствуют об определяющей роли слабых связей в физической природе E -эффекта в ВТСП керамиках.

Экспериментальные исследования воздействия поля E на I_c и ВАХ керамик с различными микроструктурными особенностями, полученными в результате легирования (Ag и Pt), вариации технологических условий приготовления, специальной водородной обработки, приводящей к дефициту кислорода, показали, что E -эффект очень чувствителен к состоянию слабых связей. Он имеет место только у керамик с SIS характером слабых связей независимо от вида керамики (стехиометрического состава или медь-дефицитная, легированная или не легированная и др.) и величины ее критического тока ($5-150 \text{ A/cm}^2$ при 77 K) и отсутствует у всех керамик с преимущественным SNS характером зернограницных контактов. Пример зависимостей $I_c(T)$, характеризующих характер слабых связей, показан для ряда керамик на рис. 5.6, а рис. 5.7 демонстрирует корреляцию E -эффекта с типом слабых связей.

Полученные результаты однозначно показывают, что в керамиках E -эффект отличается по своей природе от известного эффекта электрического поля в тонких монокристаллических пленках и связан со слабым поведением зернограничной сетки, причем только SIS характера. Теоретическое рассмотрение E -эффекта для гранулированных ВТСП керамик как принципиально нового эффекта в физике ВТСП было проведено на базе полученных нами экспериментальных результатов группой американских авторов, возглавляемой проф. J.V. Jose [Phys. Rev. Lett. 1999, v. 83, N20, p.4164-4167]. Авторы используют общепринятый подход описания гранулированных сверхпроводников как случайной сетки сверхпроводящих зерен, связанных джозефсоновскими контактами. Модель базируется на двух основных физических положениях: на нестационарном эффекте Джозефсона (генерация полем E переменного тока на зернограничных контактах) и

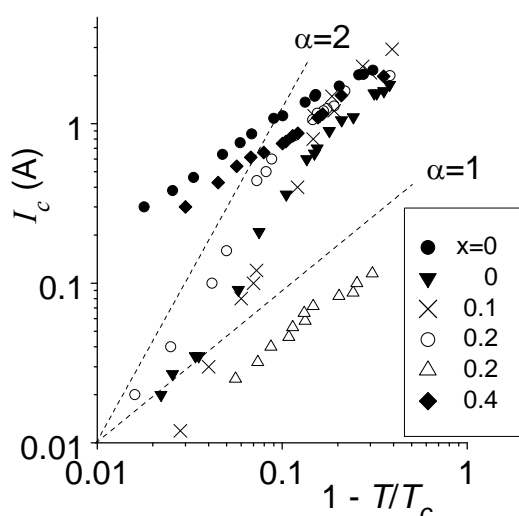


Рис. 5.6. Температурные зависимости критического тока для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -типа-I (\bullet), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -типа II (\blacktriangledown), $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}_x$ (\times , \circ) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ (\triangle , \blacklozenge) с разными значениями x . Пунктирными линиями показаны случаи $\alpha=1$ (SIS) и $\alpha=2$ (SNS) в уравнении $I_c = \text{const}(1-T/T_c)^\alpha$.

эффекте коллективных фрустраций из-за наличия зернограничных π -контактов вследствие анизотропной d -волновой симметрии спаривания носителей. Предложенная модель d -волнового гранулированного сверхпроводника качественно хорошо описывает E -эффект и его особенности в ВТСП керамиках. Обнаруженный нами E -эффект в ВТСП керамиках и наш объяснение в этой модели, инициировал другие интересные теоретические работы, например, С.А. Сергеенковым был предсказан гигантский E -эффект на теплопроводность ВТСП керамик [ЖЭТФ 76, 3, 2002, 204-208].

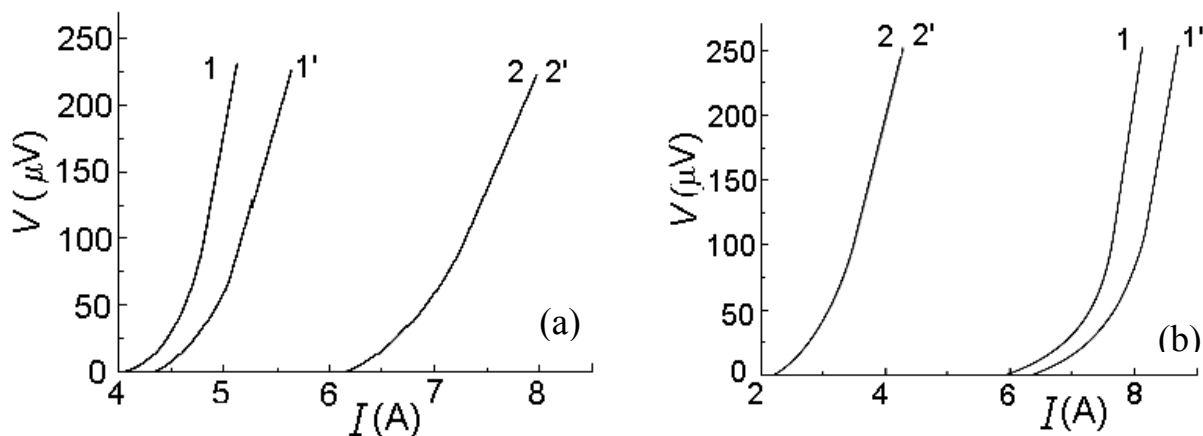


Рис. 5.7. Эффект электрического поля на ВАХ при $T = 77$ К для керамик: (а) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}$ (1 и 1') и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}_x$ для $x=0.2$ (2 и 2'); (б) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -типа I (1 и 1') и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -типа II (2 и 2'). $E=0$ (1 и 2) и 120 MV/m (1' и 2').

Глава 6 “Влияние легирования на места марганца на формирование зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и результирующие магнитные и электрические свойства $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ манганитов”. Вначале анализируются литературные данные, касающиеся формирования сверхструктуры и магнитных и электрических свойств зарядово-упорядоченных лантан-марганцевых манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с $x \geq 0.5$, включая эффекты легирования. Отмечаются электронно-микроскопические исследования С.Н. Chen, S.W. Cheong, G. Van Tendeloo и группы В. Raveau. Однако в этих работах, в основном, рассматривались соединения на границе фазовой диаграммы при $x=0.5$, где велико влияние фазового расслоения (сосуществования в значительной степени металлической ферромагнитной (ФМ) фазы и АФМ ЗУ изолятора), затрудняющего выявление физических параметров, ответственных за стабилизацию или дестабилизацию ЗУ/ОУ сверхструктур при легировании. Подчеркивается, что закономерности формирования страйповых сверхструктур и их влияние на физические свойства манганитов остаются все еще слабо изученными. Невыясненным остается вопрос, что движет орбитальным упорядочением при формировании сверхструктуры – коллективное упругое взаимодействие ян-теллеровских дисторсий или электронное орбитально-орбитальное взаимодействие. Легирование ключевой марганцевой цепочки в исходном соединении $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, где влияние фазового расслоения мало, представляется эффективным подходом в выяснении основных физических параметров, ответственных за формирование страйповой сверхструктуры. Формулируются задачи исследования данной главы.

Исследовались системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$) манганитов, в которых легирование осуществлялось примесными элементами ($M=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ru}$) с разным заполнением электронной d -оболочки. В первую очередь проводилась полная структурная характеристика данных манганитов. Рентгеноструктурный анализ показал, что во всех случаях легирования образцы остаются однофазными с перовскитоподобной орторомбической структурой типа $Pbnm$ и параметрами решетки $a \approx b \approx \sqrt{2} a_p$ и $c \approx 2a_p$ (где $a_p \sim 3.9 \text{ \AA}$ – параметр решетки простого перовскита), которые практически не изменялись в результате легирования. Статистический EDX микроанализ *in situ* в STEM с ультрамалой пробой (1-2 nm) показал отсутствие вторичных фаз и хорошее соответствие химического состава номинальному $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}:\text{M}=1/3:2/3:(1-y):y$. Также экспериментально было подтверждено однородное распределение примесного элемента по образцу для всех исследованных систем с уровнем легирования $y \leq 0.07$. Содержание кислорода в образцах контролировалось йодометрическим титрованием, и обнаруженный в ряде случаев для больших степеней легирования ($y > 0.04$) небольшой дефицит кислорода учитывался при анализе экспериментальных результатов. Валентность примеси M и ее электронная структура в решетке манганита (таблица 6.1) выбирались на основе литературных данных, и в ходе исследования проводилась проверка их соот-

ветствия получаемым параметрам сверхструктуры и магнитному поведению (изменению температуры Вейсса θ с концентрацией примеси).

Таблица 6.1. Ионный радиус и электронная структура примесей.

| Примесный катион | Радиус, (Å) | Заполнение d -оболочки | Электронная структура | |
|------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | | t_g - электроны | e_g - электроны |
| Fe ³⁺ | 0.64 | $3d^5$ | t_{2g}^3 | $e_g^2: d(z^2), d(x^2-y^2)$ |
| Ni ²⁺ | 0.69 | $3d^8$ | t_{2g}^6 | $e_g^2: d(z^2), d(x^2-y^2)$ |
| Cu ²⁺ | 0.72 | $3d^9$ | t_{2g}^6 | $e_g^3: 2d(z^2), d(x^2-y^2)$ |
| Ga ³⁺ | 0.62 | $3d^{l0}$ | t_{2g}^6 | $e_g^4: 2d(z^2), 2d(x^2-y^2)$ |
| Mg ²⁺ | 0.66 | $3d^0$ | - | - |
| Cr ³⁺ | 0.63 | $3d^3$ | t_{2g}^3 | - |
| Ru ⁵⁺ | <0.67 | $4d^3$ | t_{2g}^3 | - |

Температура перехода в ЗУ состояние T_{CO} определялась по известному для нелегированной системы пику на температурной зависимости намагниченности $M(T)$, пример которой вместе с кривыми $M(T)$ для Fe-легированной системы показан на рис. 6.1,а.

Значения T_{CO} , найденные из зависимостей $M(T)$, находятся в хорошем соответствии со значениями температуры, при которой начинается более резкий подъем сопротивления $\rho(T)$ (рис. 6.1,б) в результате зарядового упорядочения Mn^{3+} и Mn^{4+} , и, как будет показано ниже, с температурой появления сверхструктурных пиков на электроннограммах.

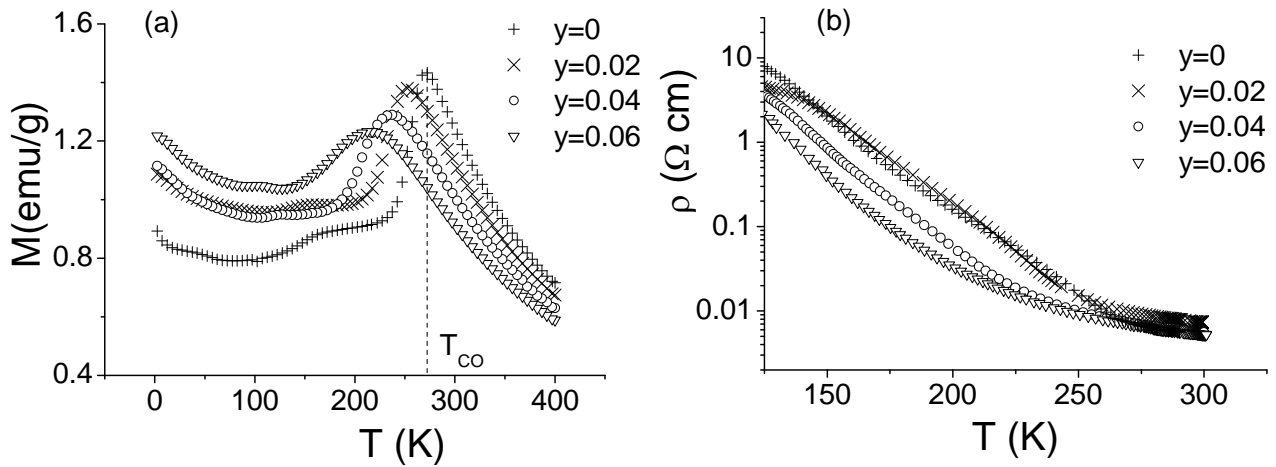


Рис. 6.1. Температурные зависимости намагниченности M , измеренные в магнитном поле $B=1$ Т, (а) и удельного сопротивления ρ (б) для Fe-легированных $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ манганитов.

Уменьшение T_{CO} с увеличением концентрации y (рис. 6.2) наблюдается для примесей Fe, Ni, Ga, Cu, Mg (в дальнейшем изложении - примеси группы А) во всей области легирования $0 \leq y \leq 0.07$ и для примесей Cr и Ru (примеси группы В) в интервале $0 \leq y \leq 0.05$, при этом характер зависимостей $M(T)$ и $\rho(T)$ в результате легирования не изменялся. Однако при большей степени легирования ($y=0.07$) Ru переводит систему в ФМ состояние с намагниченностью $\sim 1.8 \mu_B/\langle f.u. \rangle$ (рис. 6.3,а), составляющей приблизительно 50% от намагниченности насыщения, и понижает величину ρ при низких температурах на несколько порядков (рис. 6.3,б). Хотя характер зависимости $\rho(T)$ и в этом случае остается формально полупроводнико-

вым, полученные низкие значения $\rho=10^{-2}-10^{-3} \Omega \text{ см}$ близки к критерию Мотта для «плохих» металлов. В случае же легирования Cr с $y=0.07$ кривая намагниченности принципиально изменяется - исчезает пик, характеризующий T_{CO} , однако система не переходит в ФМ состояние и уровень намагниченности соответствует лишь 3.8% от теоретической величины намагниченности насыщения. Более того, согласно имеющимся в литературе данным, даже 20% Cr на местах Mn в соединении $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ не переводят его в ФМ состояние и характер $\rho(T)$ сохраняется.

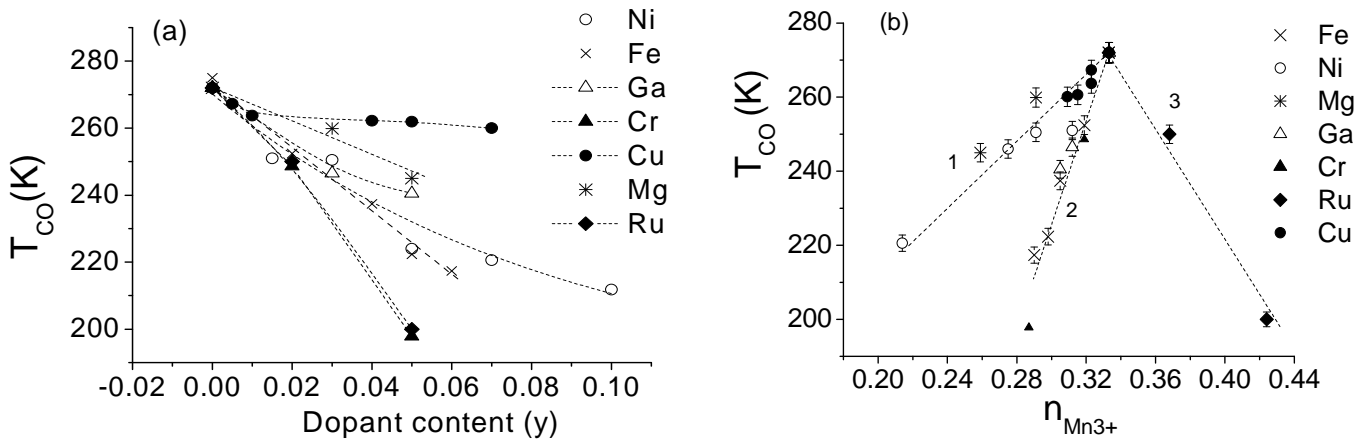


Рис. 6.2. Зависимости температуры зарядового упорядочения T_{CO} от концентрации y легирующего элемента M (a) и от относительной концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} (b) для системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ манганитов.

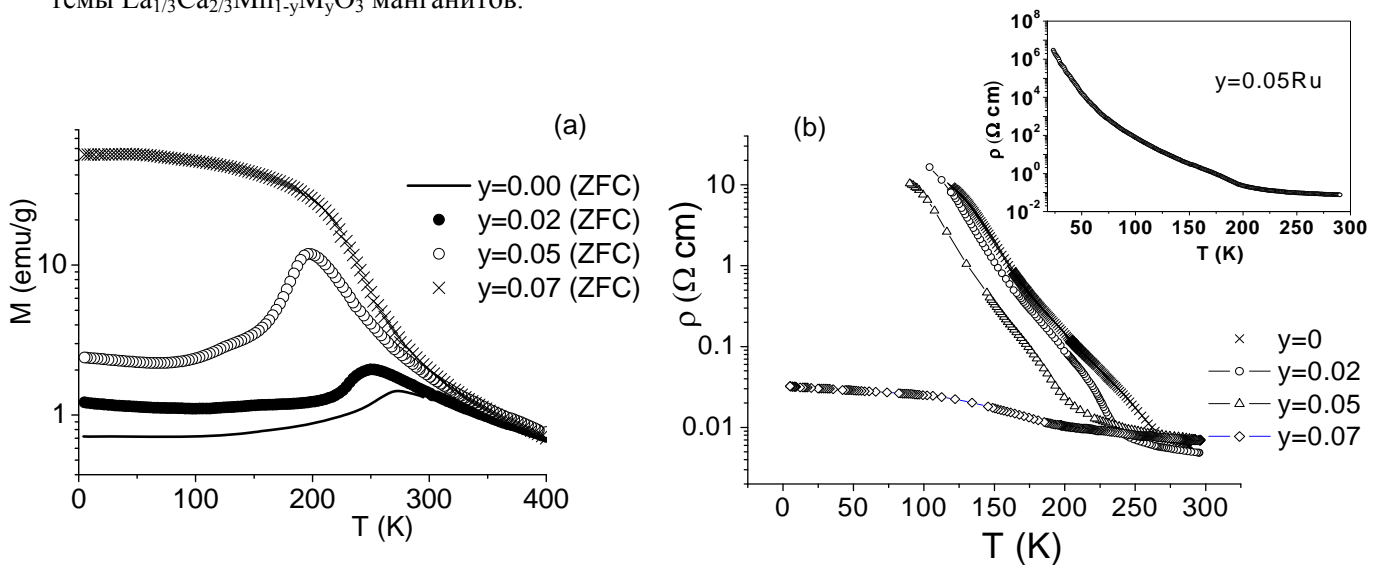


Рис. 6.3. Температурные зависимости намагниченности (a), измеренные при $B=1 \text{ Т}$, и удельного сопротивления (b) для Ru-легированной системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$. На вставке показан полный вид зависимости $\rho(T)$ для случая $y=0.05$.

Оценки температуры Вейсса θ , сделанные из зависимостей $M(T)$ при $T > T_{CO}$ в области выполнения закона Вейсса, показали, что с повышением уровня легирования y для примесей группы А θ монотонно понижается, а для примесей группы В увеличивается. Это означает, что только введение Cr и Ru увеличивает ФМ обмен в системе магнитных ионов легированного манганита. Однако оценки остаточной намагниченности Δm из кривых $M(B)$, измерен-

ных при изменении магнитного поля от -5 до +5 Т, свидетельствуют, что в исследованном температурном интервале (5-400 К) для примесей группы А во всей области легирования $0 \leq y \leq 0.07$ и примесей группы В (M= Cr, Ru) с содержанием $0 \leq y \leq 0.05$ максимальная доля ФМ фазы не превышает <1.5% от величины намагниченности насыщения, т.е. остается малой величиной, которая в несколько раз ниже значений Δm для соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$), обладающих ЗУ/ОУ сверхструктурой при низких температурах. Это позволяет изучать влияние легирования при указанных концентрациях на формирование сверхструктуры в «чистых» условиях, т.е. когда влияние фазового расслоения пренебрежимо мало.

Проведенный анализ полученных зависимостей $T_{CO}(y)$ выявил универсальное соотношение, описывающее изменения T_{CO} с увеличением концентрации допирующего элемента через изменение относительной концентрации $n_{Mn^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} : $T_{CO} \sim C n_{Mn^{3+}}$ (рис. 6.2,b). Важно отметить, что коэффициент пропорциональности C зависит только от валентности примеси и не зависит от заполнения d -оболочки (по крайней мере для 2-х и 3-х валентных примесей). Это позволяет сделать важный вывод о том, что ни одна из рассмотренных примесей не участвует в переносе заряда при формировании ЗУ состояния. Отметим, что данное универсальное соотношение получено впервые в физике манганитов.

Поведение $T_{CO}(n_{Mn^{3+}})$ позволяет также лучше понять причину разного воздействия легирования Cr и Ru на фазовую диаграмму. При введении рутения (Ru^{5+}) эффективная концентрация ионов Mn^{3+} быстро растет с увеличением y . Элементарная оценка показывает, что увеличение концентрации рутения (Ru^{5+}) до $y=0.07$ с учетом незначительного количества кислородных вакансий ($\delta \approx 0.03$), типичных при таких степенях легирования, уже переводит систему $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ через фазовую границу ЗУ АФМ - ФМ (при $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}=1$) в ФМ состояние. Несмотря на то что и Cr тоже увеличивают ФМ обмен (увеличивает θ) в системе магнитных ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} -M, в этом случае для всей области концентраций $0 \leq y \leq 0.07$ соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ соответствует той части фазовой диаграммы системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, где основным состоянием является ЗУ АФМ, а введенная ФМ компонента мала, чтобы разрушить это состояние. Таким образом, проведенные нами исследования позволили сделать важный вывод о том, что основным параметром, ответственным за фазовый переход системы $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ (при $y=0.07$) в ФМ состояние с проводимостью, близкой к металлической, является валентность легирующего иона.

Формирование и особенности страйповых ЗУ/ОУ сверхструктур изучались непосредственно в ТЕМ путем регистрации изменений на электронно-дифракционных (ED) картинах при сканировании по температуре, а также путем получения высокоразрешающих изображений (HREM) структуры как при комнатной, так и при низких температурах. В согласии с литературными данными, для исходных $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ образцов ED картины, снятые от зон с

[001] нормалью, соответствовали при комнатной температуре типичной орторомбической $Pbnm$ структуре, тогда как при 91 К на них имелась дополнительная система рефлексов в позициях $q=(1/3-\varepsilon_c)a^*$ (ε_c - параметр несоизмерности) между главными Брэгговскими пиками, свидетельствующая о формировании сверхструктуры. HREM исследования показали регулярную полосовую сверхструктуру с единичным структурным размером $d_{SS}\approx 16.5 \text{ \AA}$, соответствующим утроению параметра решетки a ($3a$). Такая сверхструктура является соразмерной ($\varepsilon_c=0$) и соответствует 1:2 упорядочению в базовой (a - b) плоскости цепочек, сформированных ян-теллеровскими сильно деформированными октаэдрами $Mn^{3+}O_6$, и цепочек, образуемых недеформированными $Mn^{4+}O_6$ октаэдрами.

Подобные ТЕМ исследования, проведенные для всех легированных систем показали, что протяженная страйповая структура сохраняется только в случае легирования Ni и Fe и подавляется при введении остальных примесей. При этом для рассматриваемых концентраций ($0\leq y\leq 0.07$) примесей группы А и ($0\leq y\leq 0.5$) группы В характер зависимостей $M(T)$ и $\rho(T)$ остаются типичными для АФМ ЗУ состояния. Поскольку ED более чувствительна к упорядочению локальных решеточных дисторсий, имеющему место при орбитальном упорядочении, чем к самому ЗУ, то можно полагать, что в легированных системах (кроме Fe и Ni) происходит разделение ЗУ и ОУ упорядочений, т.е. система находится в ЗУ состоянии, а орбитальное упорядочение (по крайней мере, с дальним порядком) отсутствует. Разделение ЗУ и ОУ упорядочений, найденное в $Pt_{1/2}Ca_{1/2}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ с $x=0.05$ методом ТЕМ и в $Pt_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x=0.4$ методом резонансного рентгеновского рассеяния, отмечалось ранее в литературе. Сравнение ионных радиусов исследуемых в работе примесей (таблица 6.1) и радиусов ионов марганца свидетельствует о том, что размерный фактор не является основным параметром, определяющим стабилизацию или дестабилизацию сверхструктуры при введении примеси. С точки зрения механизма дальнедействующего ян-теллеровского взаимодействия, ни Fe^{3+} , ни Ni^{2+} в орторомбической симметрии, а также диамагнитные примеси Ga^{3+} и Mg^{2+} (все примеси, кроме Cu^{2+}) не являются ян-теллеровскими ионами и, следовательно, должны одинаковым образом влиять на коллективное взаимодействие ян-теллеровских дисторсий в кристаллической решетке. Однако их участие в орбиталь-орбитальном (сверх)обмене будет разным. Ионы Fe^{3+} и Ni^{2+} с активным $d(z^2)$ электроном на месте Mn^{3+} в $Mn^{3+}O_6$ страйпе могут поддерживать орбитальное упорядочение посредством электронного орбиталь-орбитального сверх(обмена), в то время как Ga^{3+} со своей полностью заполненной оболочкой (так же, как и Mg с отсутствием d электронов) не имеет такой возможности. В результате замещение Mn^{3+} диамагнитным ионом будет приводить к некоторому орбитальному беспорядку, который может проявляться как фрустрация e_g орбиталей у соседних ионов Mn^{3+} (в $Mn^{3+}O_6$ страйпах). Такой локальный беспорядок в орбитальном упорядочении может привес-

ти к полному подавлению страйпового упорядочения или разбить его на очень маленькие наноразмерные домены. Действительно, уже 3% примеси на местах Mn соответствуют среднему расстоянию между двумя ближайшими примесными центрами, равному лишь $\sim 3.2a_p$. Очевидно, активные t_{2g} электроны (Cr^{3+} и Ru^{5+}) или e_g электрон в конфигурации орбитали $d(x^2-y^2)$ (Cu^{2+}) также не могут способствовать выстраиванию $d(z^2)$ -орбиталей у соседствующих ионов Mn^{3+} из-за различия орбитальных конфигураций. Таким образом, проведенные нами исследования выявили критическую роль орбиталь-орбитального обменного взаимодействия для стабилизации (или подавления) страйповой сверхструктуры, при этом было показано, что только примеси с активным $d(z^2)$ электроном поддерживают ее формирование. Отметим, что это - приоритетный результат в физике манганитов.

Для Ni- и Fe- легированных систем была изучена эволюция формирования сверхструктуры с температурой в сравнении со случаем нелегированного соединения (рис. 6.4,a). Зависимости $q(T)$ демонстрируют резкий переход в ЗУ/ОУ состояние (рис.6.4,b).

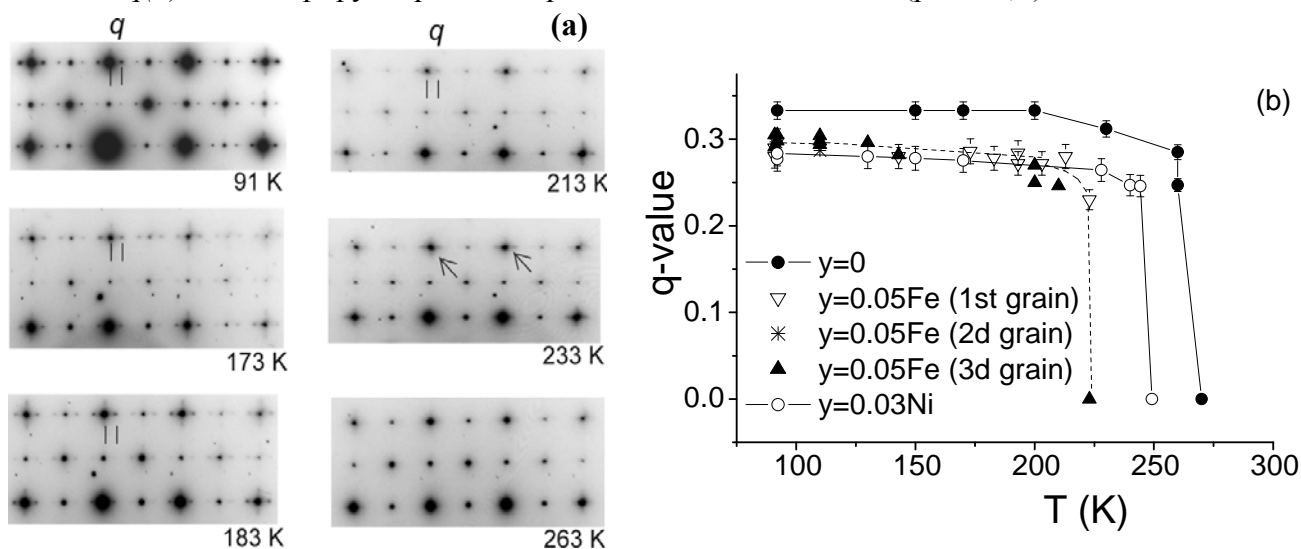
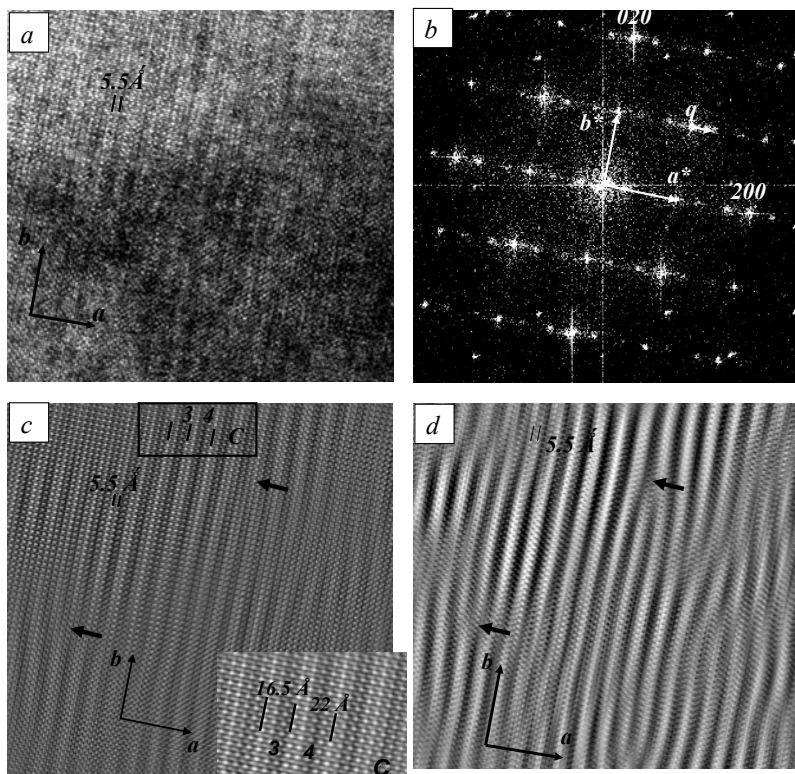


Рис. 6.4. (a) Эволюция сателлитных рефлексов с $q = (1/3-\epsilon)a^*$ на электронных дифрактограммах $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0.05$), снятых в режиме шагового увеличения температуры. Стрелками указано остаточное диффузное размытие рефлексов-сателлитов.

(b) Температурные зависимости величины q -вектора для нелегированного ($y=0$) и легированных ($M=\text{Fe}$, $y=0.05$) и ($M=\text{Ni}$, $y=0.03$) $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ соединений.

Согласно имеющимся в литературе данным для нелегированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, величина q -вектора определяется формулой $q \sim (1-x)$, т.е. пропорциональна концентрации $\langle \text{Mn}^{3+} \rangle$ ионов Mn^{3+} , формирующих Mn^{3+}O_6 страйпы. Полученные нами оценки значений q -параметра показали, что для легированных (Fe, Ni) образцов такая пропорциональность сохраняется - величина q -вектора остается пропорциональной концентрации ионов, участвующих в построении Mn^{3+}O_6 страйпов, т.е. $q \sim \langle \text{Mn}^{3+} \rangle + 1/3y$. Значения q -параметра в легированных образцах (рис. 6.4) свидетельствуют о несоответствии ($\epsilon_c \neq 0$) формирующихся в них сверхструктур при низких температурах. Проведенный анализ HREM изображений с использованием прямой и обратной Фурье-фильтраций (пример для Fe-

легированного образца показан на рис. 6.5), а также дополнительные ТЕМ исследования в режиме темнопольного изображения выявили главные особенности формирования сверхструктуры в легированных соединениях, приводящие к ее несоразмерности. Они заключаются в следующем. (i) Последовательность чередования страйпов $Mn^{3+}O_6$ и $Mn^{4+}O_6$ в сверхструктуре нерегулярна по сравнению с исходным соединением: структурная единица $3a=16.5 \text{ \AA}$ чередуется с другими, наиболее типичной из которых является $4a$ (см. рис. 6.5,с).



(ii) В распространении страйпов наблюдается сдвиг в направлении a на величину трансляции a (показан черными стрелками на рис. 6,5,с). (iii) Имеются дислокационно-подобные дефекты в страйповой структуре (рис. 6.5,с,d). Произведенная оценка периода сверхструктуры на HREM изображении Fe- и Ni-легированных соединений дает средние значения, находящиеся в хорошем соответствии с величинами q -параметра на ED картинах.

Рис. 6.5. (а) - Высокорастворяющее решеточное изображение для $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($y=0.05$), полученное при 91 К. (b) - ED, полученная путем прямого Фурье-преобразования изображения (а). (с) - Обратное Фурье-преобразование, полученное из (b) с использованием фильтрующих масок. На вставке: увеличенная область С, где показаны примеры локальной вариации периодичности сверхструктуры, соответствующие утроению и учетверению элементарной ячейки. (d) - обратное Фурье-преобразование, полученное из (b) на основе только выделенных сателлитных рефлексов.

В **Заключении** приводятся основные результаты диссертационной работы, которые сводятся к следующему.

- Установлено, что сжимающие упругие деформации приводят к увеличению I_c до $\sim 15\%$ и уменьшению сопротивления ($\Delta V/V = \Delta R/R$ при $I = const > I_c$) ВТСП керамики, в то время как растягивающие уменьшают I_c и увеличивают сопротивление. Эффект нагрузки на критический ток пропорционален деформации в направлении пропускания тока: $\Delta I_c(\perp) / \Delta I_c(\parallel) \approx \nu$. Величины ΔI_c и $\Delta R/R$ при $I = const > I_c$ изменяются с величиной механических напряжений не линейно, а стремятся к насыщению уже при $\sigma > 50 \text{ МПа}$. Среднее значение коэффициента токовой чувствительности к напряжениям для разных иттриевых (и висмутовых) керамик находится в пределах $k_c = \Delta I_c / I_c \Delta \sigma = 2-5 \text{ GPa}^{-1}$ при увеличении σ от 0 до 20 МПа.

- Показано, что для ВТСП керамик эффект нагрузки связан с изменением под действием упругой деформации свойств слабых межгранульных связей и является структурночувствительной характеристикой. Относительное изменение критического тока $\Delta I_c/I_c$ при одноосном сжатии выше у “плохих” керамик, в которых I_c лимитируется более слабыми зернограничными связями. Легирование серебром приводит к подавлению эффекта нагрузки, что наиболее вероятно связано с металлизацией токонесущих чистых границ зерен за счет сегрегации в них Ag. Эффект нагрузки уменьшается с величиной приложенного магнитного поля и практически полностью исчезает в полях $H > 50$ Ое, в которых критический ток становится слабо чувствительным к магнитному полю. Эффекты воздействия нагрузки и магнитного поля ($H > 20$ Ое) не аддитивны, что указывает на то, что как механическое, так и магнитное поле действуют на одни и те же структурные единицы - границы зерен. Впервые исследован эффект одноосной нагрузки для тонких монокристаллических пленок. Эффект нагрузки в тонких ВТСП пленках качественно подобен таковому в ВТСП керамиках, но значительно меньше по величине.

- Для ВТСП керамик получено сильное увеличение транспортного критического тока (приблизительно на порядок уже при $T \approx 0.8T_c$) и значительная стабилизация его в магнитных полях ($H \leq 80$ Ое) за счет легирования кальцием. Экспериментально доказано, что такое улучшение токонесущих характеристик связано с замещением кальцием мест Ду (или Y) в ГЗ. Замещение Са мест Ва в ГЗ не увеличивает J_c . Полученные результаты свидетельствуют об электронной природе эффекта легирования Са на токонесущие свойства границ зерен. Впервые обнаружена сегрегация Са в границах зерен иттриевых (диспрозиевых) керамик, измерен концентрационный профиль такой сегрегации и показана возможность путем выбора оптимальной температуры отжига (T_{oxg}) достигать большого увеличения J_c , минимизируя при этом уменьшение T_c .

- Обнаружен эффект легирования хлором на J_c ВТСП керамики. При легировании хлорсодержащими соединениями диспрозиевых керамик хлор сегрегирует в «чистых» ГЗ, что приводит к изменению характера зернограничной сетки от SIS на SNS и повышению J_c в 3-4 раза при 77 К. Cl практически не входит в зерна, что предотвращает уменьшение T_c .

- Выявлены микроструктурные элементы границ зерен, возникающие при легировании ВТСП керамик и приводящие к увеличению их критического тока и, главным образом, к его стабилизации в слабых магнитных полях. К ним относятся наноразмерные (2-5 nm) преципитаты Ag, расположенные на малом (наноразмерном) расстоянии друг от друга вдоль границ зерен (Ag-легирование), наноразмерные двойники, выходящие на ГЗ (Pt-легирование), а также наноразмерные фасетки на границах зерен (Zr- легирование).

- Для ВТСП керамик обнаружен сильный эффект внешнего электростатического поля

$E \sim 100$ MV/m: значительная модуляция полем E критического тока и ВАХ при $T < T_c$ и ее отсутствие при $T > T_c$. E -эффект не зависит от полярности поля при $E > 80$ MV/m и носит обратимый характер. При $E = 120$ MV/m увеличение I_c достигает 15%, а уменьшение сопротивления $\Delta V/V = \Delta R/R$ ($I = \text{const} > I_c$) - 50% при больших значениях V и 100% для малых V . E -эффект в керамиках качественно отличается от известного эффекта в тонких пленках и связан с воздействием поля на слабые зернограничные связи. Установлена корреляция появления E -эффекта с типом зернограничных слабых связей - он имеет место только в керамиках с SIS и отсутствует в керамиках с SNS связями. В гранулированных керамиках внешнее магнитное поле $H \geq 50$ Oe полностью подавляет E -эффект. Полученные в работе экспериментальные результаты послужили основой для создания теории поведения ВТСП материала как джозефсоновской среды в условиях приложения электрического поля.

- Изучены закономерности влияния легирования на места Mn примесями $M = \text{Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Sr, Ru}$ (с концентрацией от 0 до 7%) на формирование страйповых зарядово- и орбитально-упорядоченных сверхструктур и электротранспортные и магнитные свойства для лантан-марганцевых соединений на примере исходного соединения $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Установлено универсальное для всех допантов соотношение, описывающее изменение температуры зарядового упорядочения T_{CO} при увеличении степени легирования через изменение эффективной относительной концентрации $n_{\text{Mn}^{3+}} = \text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ ионов Mn^{3+} : $T_{CO} \sim C n_{\text{Mn}^{3+}}$. При этом для исследованных 2-х и 3-х валентных примесей коэффициент пропорциональности C зависит только от валентности примеси и не зависит от ее электронной структуры. Это позволяет сделать вывод о том, что ни одна из рассмотренных примесей не участвует в переносе заряда при формировании ЗУ состояния.

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

- Экспериментально установлено, что электронный (сверх)обмен является доминирующим фактором, ответственным за орбитальное упорядочение дальнего порядка и формирование страйповых ЗУ/ОУ сверхструктур в манганитах, по сравнению с механизмом коллективного ян-теллеровского упорядочения. Выявлено критическое влияние электронной структуры d оболочки легирующей примеси на формирование страйповой сверхструктуры. Сверхструктура сохраняется только при легировании примесями (Fe, Ni) с активным $d(z^2)$ электроном, при этом она является несоразмерной и ее параметр q определяется относительной концентрацией ионов, участвующих в упорядочении $d(z^2)$ -орбиталей: $q \approx (\langle \text{Mn}^{3+} \rangle + 1/3y)a^*$ ($\langle \text{Mn}^{3+} \rangle$ - концентрация ионов Mn^{3+} , a^* - параметр обратной решетки). Диамагнитные примеси (Mg^{2+} с

d^0 или Ga^{3+} с d^{10}) подавляют формирование такой структуры. Примеси Ru^{5+} и Cr^{3+} , имеющие только t_{2g} электроны, и примесь Cu^{2+} с активным $d(x^2-y^2)$ электроном также не поддерживают формирование сверхструктуры.

На основании полученных результатов сформулированы следующие общие выводы:

1. Изменение критического тока ВТСП керамики под действием одноосной нагрузки определяется величиной и знаком упругой деформации в направлении пропускания тока. Эффект нагрузки является структурно-чувствительной характеристикой ВТСП керамик.

2. Эффект легирования кальцием на транспортный (межзеренный) ток ВТСП керамики имеет электронную природу, т.е. определяется разницей в валентности замещаемого иона Y (или Dy) и легирующего элемента (Ca).

3. ВТСП керамикам присущ сильный эффект электрического поля на критический ток и вольт-амперную характеристику при $T < T_c$, эффект обусловлен воздействием поля E на зернограничную джозефсоновскую среду с SIS характером.

4. Электронное орбиталь-орбитальное обменное взаимодействие является доминирующим механизмом (по сравнению с коллективным ян-теллеровским взаимодействием), ответственным за формирование страйповых сверхструктур в зарядово-упорядоченных лантан-кальциевых манганитах.

5. Для легированных лантан-кальциевых манганитов $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}M_yO_3$ изменение температуры зарядового упорядочения с увеличением уровня легирования примесями M: Fe, Ni, Ga, Mg, Cu, Cr, Ru описывается универсальным для всех примесей соотношением - T_{CO} пропорциональна эффективной относительной концентрации ионов Mn^{3+} . В данной системе валентность легирующей примеси является основным критическим параметром для фазового перехода изолятор-металл.

Основные публикации по теме диссертации

- [1] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Степанов Ю.П., Чернова С.П. Изменение характеристик сверхпроводящего перехода в системе YBaCuO при воздействии механической нагрузки. // ФТТ. -1990. -Т.32. -№4. -С.1031-1037.
- [2] Shpeizman V.V., Orlova T.S., Smirnov B.I., Markov L.K., Engert J., Kaufmann H.-J., Rudolph K., Matz W. Effect of the Relative Content of Y, Ba, and Cu on the Superconducting Transition Characteristics of the Y-Ba-Cu-O System. // Cryst. Res. Technol. -1990. -v.25. -N7. -p.827-831.
- [3] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Микротвердость монокристаллов различных высокотемпературных сверхпроводников. // ФТТ. -1990. -Т.32. -№10. -С.3163-3165.
- [4] Fomenko L.S., Kaufmann H.-J., Lubenets S.V., Natsik V.D., Orlova T.S., Peschanskaya N.N., Shpeizman V.V., Smirnov B.I. Microplasticity of High T_c Superconductors in the Temperature Range 77-300 K. // Acta Universitatis Carolinae - Mathematica et Physica. -1991. -v.31. -N1. -p.131-137.
- [5] Орлова Т.С., Песчанская Н.Н., Марков Л.К., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Енгерт И., Кауфманн Х.Й., Шлефер У., Шнайдер Л. Влияние структуры на свойства сверхпроводящей керамики системы YBaCuO. // ФТТ. -1991. -Т.33. -№1. -С.166-173.

- [6] Ильясов А.З., Михайлин А.В., Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Садыков Р.А. Аннигиляция позитронов в высокотемпературных сверхпроводниках на основе $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. // ФТТ. -1991. -Т.33. -№10. -С.3016-3020.
- [7] Орлова Т.С., Марков Л.К., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Степанов Ю.П. Влияние механических напряжений на свойства висмутовой и иттриевой керамик. // ФТТ. -1991. -Т.33. -№12. -С.3595-3598.
- [8] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Влияние одноосного сжатия на вольт-амперные характеристики ВТСП пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. // ФТТ. -1992. -Т.34. -№3. -С.879-881.
- [9] Смирнов Б.И., Криштопов С.В., Орлова Т.С. Влияние сильного электрического поля на проводимость керамики системы $YBaCuO$. // ФТТ. -1992. -Т.34. -№8. -С.2482-2486.
- [10] Smirnov B.I., Orlova T.S., Shpeizman V.V. Defect Structure and Physico-Mechanical Properties of Ceramic High Temperature Superconductors. // J. of Mech. Behav. of Materials. -1992. -v.3. -N4. - p.245-255.
- [11] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Криштопов С.В. Обратимый эффект электрического поля в иттриевой и висмутовой ВТСП керамиках. // ФТТ. -1993. -Т.35. -№8. -С.2250-2255.
- [12] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кауфманн Х-Й. Особенности эффекта электрического поля в ВТСП керамиках. // ФТТ. -1994. -Т.36. -№2. -С.460-464.
- [13] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н. Влияние магнитного поля на обратимый эффект электрического поля в ВТСП керамиках. // ФТТ. -1994. -Т.36. -№5. -С.1529-1531.
- [14] Дамм З., Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Влияние механических напряжений на критический ток и вольт-амперные характеристики керамик $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-y}$. // ФТТ. -1994. -Т.36. -№8. -С.2465-2471.
- [15] Orlova T.S., Smirnov B.I. Influence of Electric Field on the Conductivity of Pure $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ Ceramics and $YBa_2Cu_3O_{7-y}/Ag$ Composites. // Supercond.Sci.Technol. -1994. -v.6. -N12. -p.899-902.
- [16] Смирнов Б.И., Орлова Т.С. Влияние электрического поля на гистерезис вольт-амперной характеристики ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Ag(10 \text{ вес.}\%)$. // ФТТ. -1994. -Т.36. -№12. -С.3542-3549.
- [17] Smirnov B.I., Orlova T.S., Kaufmann H.-J. Changes in the Superconducting Properties of High- T_c Ceramics Produced by Applied Electric Fields. // Proc. of the 4th International Conference and Exhibition: World Congress on Superconductivity (Orlando, USA, 1994), NASA Conference Publication 3290. -1994. -v.1. -p.232-240.
- [18] Смирнов Б.И., Байков Ю.М., Кудымов А.Н., Орлова Т.С., Степанов Ю.П. Влияние электрического поля на вольт-амперные характеристики ВТСП-керамики $YBCO$ с дефектом кислорода после обработки водородом. // ФТТ. -1995. -Т.37. -№6. -С.1794-1801.
- [19] Смирнов Б.И., Байков Ю.М., Марков Л.К., Орлова Т.С. Влияние механических напряжений и магнитного поля на вольт-амперные кривые ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_y$ с дефектом кислорода после водородной обработки. // Письма ЖТФ. -1995. -Т.21. -№12. -С.64-69.
- [20] Orlova T.S., Kudymov A.N, Smirnov B.I., Miller D.J., Lanagan M.T., Goretta K.C. Electric Field Effects on Conductivity of Highly Textured $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ Superconductors. // Physica C. -1995. -v.253. -p.194-198.
- [21] Орлова Т.С., Адриан Г., Адриан Х., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. Некоторые физико-механические свойства монокристаллических ВТСП-пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. // ФТТ. -1996. -Т.38. -№1. -С.237-242.
- [22] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н., Ланаган М.Т., Чен Н., Горетта К.К. Влияние электрического поля на вольт-амперные кривые монокристаллических $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ сверхпроводников. // ФТТ. -1996. -Т.38. -№10. -С.2931-2936.

- [23] Smirnov B.I., Orlova T.S., Kaufmann H.-J. Hysteresis of the Current-Voltage Characteristics and Electric Field Effects in Bulk YBCO Superconductors. // *J. of Low Temp. Phys.* -1996. -v.105. - N3/4. -p.969-974.
- [24] Smirnov B.I., Orlova T.S., Kudymov A.N., Lanagan M.T., Chudzik M.P., Chen Nan, Goretta K.C. Electric Field Effect in $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconductor Bars. // *Physica C.* -1997. -v.273. -N1. -p.253-260.
- [25] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Кудымов А.Н., Ланаган М.Т., Чен Н., Горетта К.С. Влияние условий эксперимента на эффект электрического поля в $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ керамике. // *ФТТ.* -1997. -Т.39. -№11. -С.1967-1970.
- [26] Orlova T.S., Laval J.Y., Dupon A., Nguyen-van-Huong C., Smirnov B.I., Stepanov Yu.P. Correlation between superconducting properties and microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$ ceramics fabricated by the citrate gel process. // *Supercond. Sci. Technol.* -1998. -v.11. -p.467-473.
- [27] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Лаваль Ж-И. Корреляция между эффектом электрического поля и типом слабых связей в ВТСП-керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}_x$. // *ФТТ.* -1998. -Т.40. -№7. -С.1195-1198.
- [28] Orlova T.S., Smirnov B.I., Laval J.Y., Stepanov Yu.P. Correlation of electric field effect with the weak link behaviour in granular YBCO superconductors. // *Supercond. Sci. Technol.* -1999. -v.12. -p.356-359.
- [29] Orlova T.S., Laval J.Y., Dubon A., Nguyen-van-Huong C., Smirnov B.I. Correlation between Superconducting Transport Properties and Grain Boundary Microstructure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ and $\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/\text{Ag}$ Ceramics. // *Mater. Sci. Forum.* -1999. -v.294-296. -p.723-726.
- [30] Смирнов Б.И., Орлова Т.С., Sengupta S., Goretta K.C. Вольт-амперные характеристики и эффект электрического поля в выращенных из расплава ВТСП кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$. // *ФТТ.* -2000. -Т.42. -№7. -С.1172-1175.
- [31] Orlova T.S., Laval J.Y., Nguyen-van-Huong C. and Dubon A. Microstructure and superconducting properties of sintered $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/1 \text{ wt}\% \text{ Pt}$ ceramics. // *Supercond. Sci. Technol.* -1999. -v.12. -p.1156-1162.
- [32] Orlova T.S., Laval J.Y., Smirnov B.I. Correlation between superconducting transport properties and grain boundary microstructure in high- T_c superconducting ceramics. // *Materials Physics and Mechanics.* -2000. -v.1. -N1. -p.39-44.
- [33] Орлова Т.С., Смирнов Б.И., Laval J.Y. Влияние электрического поля на вольт-амперные характеристики ВТСП керамик $\text{DyBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y/1 \text{ wt}\% \text{ Pt}$. // *ФТТ.* -2001. -Т.43. -№6. -С.974-978.
- [34] Orlova T.S., Laval J.Y., Ngnuen-van-Huong C., Dubon A. Effect of ZrO_2 doping on structure and superconducting properties of sintered DyBaCuO ceramics. // *Supercond. Sci. Technol.* -2001. -v.14. -p.59-65.
- [35] Laval J.Y., Orlova T.S. Microstructure and superconducting properties of sintered DyBaCuO ceramics doped by Ca. // *Supercond. Sci. Technol.* -2002. -v.15. -p.1244-1251.
- [36] Laval J.Y., Orlova T.S. Effect of Ca doping on microstructural and superconducting properties of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ca}_z$ ($0 \leq z \leq 0.2$) ceramics. // *Supercond. Sci. Technol.* -2003. -v.16. -p.1139-1146.
- [37] Марков Л.К., Орлова Т.С., Песчанская Н.Н., Смирнов Б.И., Степанов Ю.П., Шпейзман В.В. Влияние содержания серебра на механические и электрические свойства ВТСП-керамики YBaCuO/Ag . // *ФТТ.* -2003. -Т.45. -№9. -С.1551.
- [38] Orlova T.S., Laval J.Y., Stepanov Yu.P. Effect of oxygenation temperature on distribution of Ca in $\text{Dy}_{123}/0.2\text{Ca}$ ceramics and superconducting properties. // *Supercond. Sci. Technol.* -2005. -v.18. -p.51-57.
- [39] Orlova T.S. and Laval J.Y. Effect of Ca-doping on Grain Boundary Microstructure and Intergranular

- Transport Properties of DyBaCuO Ceramics. // 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (19-23 September 2005, Nove Grady, Czech Republic), -p.30-31.
- [40] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod P., Noudem J.G., Zahvalinskii V.S., Vikhnin V.S. and Stepanov Yu.P. Effect of Fe doping on structure, charge ordering, magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.06$). // J. of Physics: Condens. Matter. -2006. -v.18. -p.6729-6748.
- [41] Орлова Т.С., Laval J-Y., Захвалинский В.С., Степанов Ю.П. Влияние легирования железом на зарядовое упорядочение в $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0; 0.05$) манганитах. // ФТТ. -2006. -Т.48. -№11. -С.1994-2004.
- [42] Орлова Т.С., Laval J.Y. Микроструктура и сверхпроводящие свойства керамики DyBaCuO, легированной Na_2CO_3 , NaCl и KClO_3 . // ФТТ. -2007. -Т.49. -№11. -С.1964-1970.
- [43] Захвалинский В.С., Laiho R., Орлова Т.С., Хохулин А.В. Магнитные свойства и электропроводность $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.05$). // Сборник трудов ОДРО – 2007: 10-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». -2007. -Т.III. -С.176-180.
- [44] Захвалинский В.С., Laiho R., Орлова Т.С., Хохулин А.В. Электропроводность и магнитные свойства керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0.67, y=0, 0.05$). // ФТТ. -2008. -Т.50. -№1. -С.61-68.
- [45] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod Ph., Bassoul P., Noudem J. Influence of Mn-site doping on charge and orbital ordering in manganites ($M=\text{Ni, Ga, Fe, Ti, Mg}$). // Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism, June 20-25, 2008. Moscow. -2008. -p.617.
- [46] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod Ph., Bassoul P., Noudem J.G. and Orlenko E.V. Influence of Mn-site doping on charge and orbital ordering in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ manganites ($M=\text{Ni, Ga}$). // Phys. Rev. B. -2009. -v.79. -p.134407-1 - 134407-8.
- [47] Орлова Т.С., Laval J.Y., Monod Ph., Захвалинский В.С., Егоров В.М., Степанов Ю.П. Влияние легирования медью на зарядовое упорядочение в $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.07$). // ФТТ. -2009. -Т.51. -№1. -С.91-97.
- [48] Orlova T.S., Laval J.Y., Monod Ph., Noudem J. Universal scale for effects of Mn-site doping in $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ on charge ordering temperature and superstructure parameter. // Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism, June 21-25, 2011. Moscow. -2011. -p.185-186.