

УДК 546.562'64'42'4'87:546.62'888'882'831+549.5

О.Г.Дзязько*, С.А.Неділько, І.В.Фесич, Т.А.Войтенко, А.О.Пилипенко, М.А.Зеленько
НАДПРОВІДНІ ОКСИДНІ КОМПЗИТИ ТА ЇХ СТІЙКІСТЬ

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна
* e-mail: dziazko@univ.kiev.ua*

Синтезовано композитні матеріали на основі високотемпературної надпровідної (ВТНП) кераміки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y-123), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8,2}$ (Bi-2212). Як добавки використано Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 . Досліджено вплив добавок в одержаних композитах на процеси їх деградації під дією водяної пари та води при різних температурах, зміну фазового складу та електрофізичні характеристики зразків.

К л ю ч о в і с л о в а: ВТНП, Y-123, Bi-2212, легуючі домішки, композитні матеріали, деградація, резистивні властивості.

ВСТУП. Високотемпературні надпровідні (ВТНП) купрати є перспективними матеріалами для фундаментальних і прикладних досліджень при створенні електричних моторів, накопичувачів енергії, надпотужних магнітів, компонентів надвисокочастотного діапазону тощо [1]. Широкому практичному застосуванню ВТНП купратів заважають процеси деградації надпровідної кераміки, що призводять до зниження, а іноді й до втрати їх надпровідних властивостей. Тому актуальним завданням є стабілізація електрофізичних характеристик ВТНП та покращення однорідності їхньої структури шляхом введення легуючих домішок неорганічної компоненти. Введення іншої фази в надпровідну кераміку може призводити до незначного зниження температури переходу в надпровідний стан, але також може значно поліпшувати хімічну стійкість та механічні властивості кераміки. Зокрема, легуючі домішки сприяють утворенню ефективних центрів пінінгу та їх збільшенню, що позитивно позначається на струмонесучій здатності надпровідних оксидів. Так, з літературних джерел відомо вплив добавок арентуму [2], магнію [3], алюмінію [4] та бору [5] на властивості надпровідної сполуки Bi-2212 та Nb_2O_5 і WO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 [6–8] як добавки до Y-123.

Дослідженням деградації ВТНП-купратів $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ [9,10] та $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [11] у

розчинах електролітів встановлено, що кислоти не тільки подавляють надпровідність, а й повністю руйнують кераміку. Дія лугів на ВТНП-кераміку відбувається дещо повільніше. При дії розчинів електролітів швидкість руйнування ВТНП-фази змінюється в наступному порядку: $HCl > HNO_3 > CH_3COOH > H_2SO_4 \gg NaOH$.

Втрата надпровідних властивостей Y-123 та Bi-2212 у цих розчинах пов'язана з розчиненням і переходом у рідку фазу окремих іонів або усіх складових частин ВТНП-матеріалів.

При застосуванні виробів з ВТНП головним атмосферним чинником, що впливає на стабільність надпровідної кераміки є волога. Тому метою нашого дослідження було вивчення впливу неорганічних добавок оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 (температура топлення яких значно вища за температуру топлення надпровідної кераміки) на стабільність Y-123 і Bi-2212 ВТНП-кераміки при дії вологого середовища та водяної пари.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Вихідними речовинами для синтезу надпровідної кераміки були оксиди бісмуту, купруму, ітрію; карбонати кальцію, стронцію та барію (ч.д.а.); оксиди алюмінію, цирконію, ніобію, танталу (х.ч.). Реактиви, які використовували для синтезу, були попередньо проаналізовані на вміст іонів відповідних металів. Аналіз ре-

© О.Г.Дзязько, С.А.Неділько, І.В.Фесич, Т.А.Войтенко, А.О.Пилипенко, М.А.Зеленько, 2018

човин здійснювали трилонометрично: ітрій та бісмут — прямим титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим; купрум — прямим титруванням з індикатором мурексидом; кальцій та стронцій — оберненим титруванням з індикатором еріохром чорним “Т”; барій аналізували гравіметричним методом. Вміст Cu^{2+} та Cu^{3+} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ і $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ встановлювали методом йодометричного титрування [12, 13].

Синтез ВТНП-кераміки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ має деякі особливості, які обумовлені легкістю оксиду бісмуту. Для синтезу композитів на основі кераміки Bi-2212 нами був використаний двостадійний метод — метод прекурсору. На першій стадії золь-гель методом одержували прекурсор, який містив стронцій, кальцій та купрум. Формування ВТНП-фази відбувалось на другій стадії синтезу при взаємодії прекурсору з оксидом бісмуту традиційним керамічним методом. Щоб запобігти випаровуванню оксиду бісмуту, зразки пресували у вигляді таблеток. Композитні добавки додавали разом з оксидом бісмуту на другій стадії. Синтез здійснювали при температурі 810–830 °C впродовж 50 год.

Зразки неорганічних композитів синтезовано з додаванням 5, 10 і 15 % мас. добавок Nb_2O_5 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 і ZrO_2 .

Процес розкладу шихти при синтезі ВТНП-сполук та дослідження процесу деградації композитної кераміки контролювали рентгенографічним та ІЧ-спектроскопічним методами.

Фазовий склад зразків і параметри елементарної комірки знаходили методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з довжиною хвилі 1.54178 Å та Ni-фільтром.

Деградацію зразків під дією водяної пари та води вивчали на компактних зразках (у вигляді таблеток товщиною 1–2 мм та діаметром 15 мм). Контроль за процесами деградації здійснювали методом РФА, за допомогою якого встановлювали зміну відносної долі надпровідної фази. Розрахунок проводили за формулою:

$$X_{\text{Y-123(Bi-2212)}} = \frac{I_{\text{Y-123(Bi-2212)}}}{I_{\text{Y-123(Bi-2212)}} + I_{\text{деград}}}, \quad (1)$$

де $X_{\text{Y-123(Bi-2212)}}$ — відносна доля надпровідної фази Y-123 (або Bi-2212); $I_{\text{Y-123(Bi-2212)}}$ —

відносна інтенсивність максимальної дифракційної смуги Y-123 $\{d = 2.7345 (2\ 1\ 0)\}$ (або фази Bi-2212 $\{d = 2.6994 (1\ 1\ 0)\}$); $I_{\text{деград}}$ — відносна інтенсивність найбільш максимальної дифракційної смуги продуктів деградації.

Для дослідження процесу деградації використовували бідистильовану воду згідно з ДСТУ ISO 3696:2003.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу в області 400–4000 cm^{-1} записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) у таблетках з KBr. Резистивні властивості отриманих зразків вимірювали стандартним чотирьохконтактним методом на приладі АСТС з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300–78 К.

Методом РФА знайдено, що зразки з вмістом більше 5 % мас. неорганічних домішок виявилися не однофазними, крім того, в них були відсутні надпровідні фази Y-123 та Bi-2212. Тому для подальшого дослідження використовували зразки з масовим вмістом 5 % добавок.

За даними РФА композити на основі Y-123 з оксидом алюмінію містять Y-123 фазу, Al_2O_3 і незначну кількість Y_2BaCuO_5 (Y-211). Для композитів на основі оксиду цирконію зразок містить фази Y-123, Y-211, BaZrO_3 та CuO . В композитах з добавкою оксиду ніобію основними є фази Y-123 та BaNb_7O_9 , також фіксується незначна кількість фази Y-123 та оксиду купруму. До складу зразка з добавкою оксиду танталу входять фази Y-123, Y-211, $\text{Ba}(\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ та CuO . У всіх композитах домішки мало впливають на зміну параметрів кристалічної ґратки вихідної фази Y-123.

Додавання невеликої кількості оксиду цирконію призводить до суттєвого падіння температури переходу в надпровідний стан Y-123 фази, тоді як додавання Al_2O_3 та Ta_2O_5 її майже не змінюють, а введення Nb_2O_5 приводить навіть до незначного підвищення температури переходу в надпровідний стан (рис. 1).

Аналіз залежності Tc від вмісту нестехіометричного кисню для композитів Y-123 добре описується рівнянням Гомпертца (Gompertz Relation) $y = a * \exp(-\exp(b - cx))$, де $a = 96.007516$, $b = 292.10356$, $c = 43.536814$, коефіцієнт кореляції 0.99.

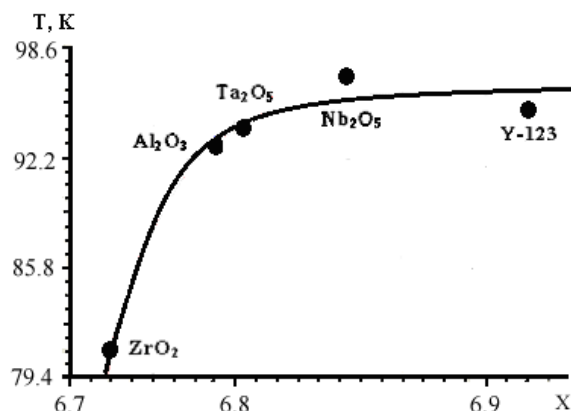


Рис. 1. Залежність температури переходу в надпровідний стан від кисневого індексу неорганічних композитів на основі Y-123 (5 % мас. добавок).

Таким чином, вплив домішок на стабілізацію переходу у надпровідний стан для композитів Y-123 можна виразити рядом: $ZrO_2 \leq Al_2O_3 \approx Ta_2O_5 \leq Nb_2O_5$.

Досліджено вплив оксидних добавок на властивості кераміки Bi-2212. Так, за даними РФА для композиту на основі Bi-2212 з Al_2O_3 виявлено його багатофазність: поряд з основною фазою Bi-2212 присутня фаза Bi-2201 і $Ca_3Al_2O_6$; у незначній кількості — смуги $SrAl_2O_4$ та $Ca_{0.5}Sr_{0.5}O$. У композиті з добавкою ZrO_2 ідентифіковано фази Bi-2212 та Bi-2201. Інших фаз не виявлено в межах похибки експерименту. Знайдено, що додавання диоксиду цирконію погіршує надпровідні властивості. Для композитів з добавками оксидів п'ятивалентних металів — ніобію і танталу — визначено, що зразки з 5 % мас. легуючої добавки практично повністю відповідають фазі Bi-2212. У незначному ступені присутні дифракційні смуги фази Bi-2201, а співвідношення фаз Bi-2201 до Bi-2212 збільшується при переході від оксиду ніобію до оксиду танталу.

Таким чином, введення композитних добавок Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 у Bi-вмісну кераміку призводить до зниження критичної температури переходу в надпровідний стан (рис. 2, а).

За своєю стабілізуючою дією до деградації композитних матеріалів на основі Bi-2212 неорганічні легуючі добавки можна розмістити в ряд: $ZrO_2 < Ta_2O_5 < Nb_2O_5 < Al_2O_3$. Помітний вплив на процес хімічної деградації ВТПН-кераміки мають температура і відносна вологість

навколишнього середовища. Підвищення температури збільшує швидкість хімічної взаємодії водяної пари з керамікою. Досліджено дію водяної пари при 100 °С на компактні керамічні зразки Y-123 з різними композитними добавками. Вже після 30 хв дії гарячої водяної пари на зразки відбувається їх деградація з погіршенням резистивних властивостей, а також перехід з орторомбічної до ненадпровідної тетрагональної форми Y-123, обумовлений втратою кисню. Усі зразки, до складу яких входять композитні добавки, втрачають надпровідні властивості і мають підвищений електричний опір, причиною якого може бути погіршення контактів між зернами кераміки внаслідок хімічної взаємодії кераміки з водою. Залежність електроопору від температури для композитних зразків набуває напівпровідниковий характер (рис. 2, б).

Збільшення часу взаємодії керамічних зразків із гарячою водяною парою приводить до

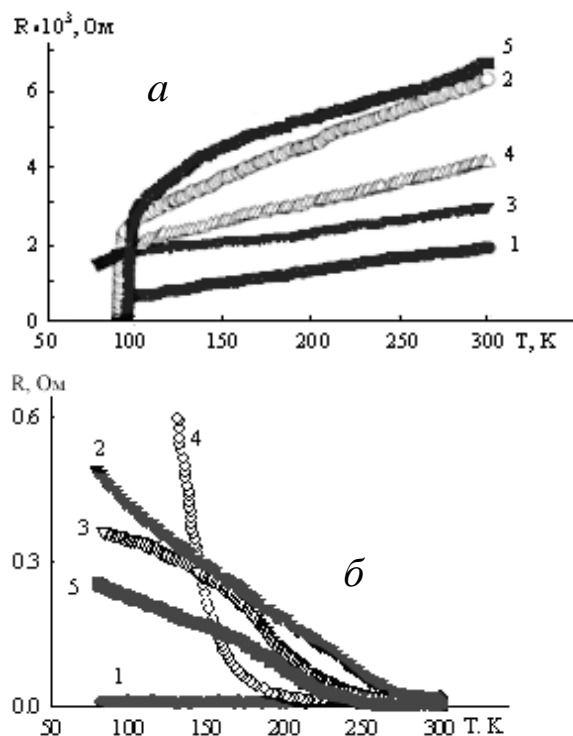
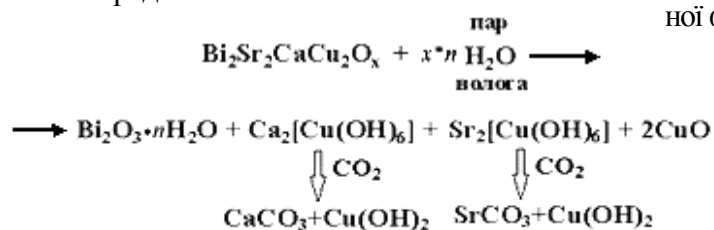


Рис. 2. Температурна залежність електроопору для композитних матеріалів на основі $YBa_2Cu_3O_{6.91}$ до (а) та після 30-хвилинної обробки водяною парою при 100 °С (б): 1 — Bi-2212; 2 — Bi-2212 (5 % Al_2O_3); 3 — Bi-2212 (5 % ZnO_2); 4 — Bi-2212 (5 % Nb_2O_5); 5 — Bi-2212 (5 % Ta_2O_5).

Композитні добавки по-різному впливають на стійкість керамічних зразків. Добавки оксиду танталу не впливають на процеси хімічної деградації надпровідної кераміки Ві-2212. Зразок із ZrO_2 реагує з водяною парою дещо швидше нелегованого зразка. Добавки оксидів ніобію та алюмінію, навпаки, підвищують стійкість зразків до дії водяної пари.

Аналіз фазового складу нелегованого зразка протягом процесу деградації показав, що з часом продукти деградації змінюються. Кількість Ві-2212 весь час зменшується. Протягом перших 2 год процесу взаємодії зразка з водяною парою кількість фази $Bi_2Sr_2CuO_x$ збільшується, але потім вона руйнується. Впродовж усього процесу деградації збільшується кількість фаз Ca_2CuO_3 та Sr_2CuO_3 . Проміжним продуктом взаємодії кераміки з водою зафіксовано фазу $CuBi_2O_4$.

Після 10 год дії водяної пари кераміка повністю руйнується. Зразки стають крихкими. Фазовий склад на поверхні та в середині зразків повністю ідентичний. Основними продуктами взаємодії кераміки з водою є Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 та Bi_2O_3 . Крім того, в незначному ступені присутні дифракційні смуги Ca_2CO_3 та Sr_2CO_3 . Наявність карбонатів кальцію та стронцію серед продуктів деградації пояснюється присутністю CO_2 у повітрі. Таким чином, процес хімічної деградації Ві-2212 під дією води чи водяної пари можна представити схемою:



При дослідженні органічних композитів на основі надпровідної кераміки Ві-2212 знайдено, що залежність електричного опору від температури одержаних нами композитів практично нічим не відрізнялася від властивостей вихідної ВТНП-кераміки. Як композитний, так і вихідний зразок мали різкий надпровідний перехід при 83 К.

Була оцінена стійкість композитного зразка в порівнянні з чистою керамікою Ві-2212.

Для цього досліджено процес хімічної деградації зразків під дією водяної пари. Чиста бісмутова кераміка є досить стійкою. Помітна зміна надпровідних властивостей починається лише після 30 діб перебування в атмосфері 87 %-ї вологості при температурі 24 °С.

На початок процесу деградації надпровідної кераміки вказує зменшення критичної температури переходу в надпровідний стан. Розрахунок відносної зміни кількості надпровідної фази (по рівнянню (1)) показав, що за 30 діб перебування у вологому середовищі кількість фази Ві-2212 у композитному зразку практично не змінилася. Тоді як чиста бісмутова кераміка зазнала певної руйнівної дії: за 30 діб кількість фази Ві-2212 зменшилась більш ніж на 10 %. Після 60 діб дослідження кількість надпровідної фази для чистої бісмутової кераміки не перевищувала 50 %. При цьому надпровідний перехід не спостерігається зовсім. Для зразка, що був просочений полімером, за 60 діб перебування у вологому середовищі кількість надпровідної фази зменшилась лише на 20 %.

Неорганічні домішки вводять на стадії формування надпровідної фази. Тому майже неможливо уникнути хімічної взаємодії між елементами ВТНП-фази та домішкою. Саме це і призводить до зменшення частки надпровідної фази та зниження критичної температури переходу в надпровідний стан. Дія неорганічних домішок полягає в збільшенні розмірів зерен надпровідної фази та в створенні ефективних центрів пінінгу.

ВИСНОВКИ. Синтезовано композитні матеріали на основі ВТНП-кераміки $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.2}$ (Ві-2212) з неорганічними добавками — Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 та Ta_2O_5 . Показано, що за своєю стабілізуючою дією до деградації композитних матеріалів неорганічні легуючі добавки можна розмістити в ряд: $ZrO_2 \leq Al_2O_3 \approx Ta_2O_5 \leq Nb_2O_5$ (для Y-123), $ZrO_2 < Ta_2O_5 < Nb_2O_5 < Al_2O_3$ (для Ві-2212).

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ИХ СТОЙКОСТЬ

А.Г.Дзязько*, С.А.Неділько, І.В.Фесич, Т.А.Войтенко, А.О.Пилипенко, М.А.Зеленько

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина
* e-mail: dziazko@univ.kiev.ua

Синтезированы композитные материалы на основе высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2}$ (Bi-2212). В качестве добавок использованы Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Исследовано влияние добавок в полученных композитах на процессы их деградации под действием водяного пара и воды при разных температурах, изменения фазового состава и электрофизические характеристики образцов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: ВТСП, Y-123, Bi-2212, легирующие примеси, композитные материалы, деградация, резистивные свойства.

SUPERCONDUCTING OXIDE COMPOSITES AND THEIR STABILITY

O.G.Dzyazko*, S.A.Nedilko, I.V.Fesysh,
T.A.Voitenko, A.O. Pylypenko, M.A.Zelenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: dziazko@univ.kiev.ua

Composite materials based on high temperature superconducting (HTSC) ceramics, such as $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2}$ (Bi-2212) with inorganic have been synthesized. Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 and Ta_2O_5 were used as inorganic additives. The effect of additives on degradation of the composites under the action of water and its vapor at various temperatures, on a change of phase composition and electro-physical characteristics of the samples have been investigated.

К е у в о р д s: HTSC, Y-123, Bi-2212, dopants, composite materials, degradation, resistive properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неділько С.А., Дзязько О. Г., Зеленько М.А. Високотемпературна надпровідність. -Київ: вид-во Київ. ун-ту, 2010.
2. Sobha A., Aloysius R.P., Guruswamy P. et al. Phase evolution in Ag, Ag_2O and AgNO_3 added (Bi,Pb)-2223 superconductor // Physica C. -1998. -**307**. -P. 277–283.
3. Ленников В., Митина И., Казин П. и др. Образование высокотемпературного сверхпроводящего композита $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}/\text{MgO}$ из сложных оксидов // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 1.-С. 36–37.
4. Galestani G., Francesconi M. Effects of MgO and Al_2O_3 additions on the formation of the high Tc

phase and superconducting properties in the Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O ceramic system // J. Less-Common Metals. -1990. -**164–165**. - P. 635–642.

5. Gololobov E., Prytkova N., Tomilo Zh. et al. Properties of high Tc superconducting metal oxide $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ with boron nitride additives // Phys. Stat. Sol. (A). -1990. -**117**. -P. 121–125.
6. Ushakova A.V., Karpova I.V., Lepesheva A.A. et al. Study of magnetic flux pinning in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{nano ZrO}_2$ composites // JETP Letters. -2014. -**99**, № 2. -P. 99–103.
7. Hikichi Y., Maruta T., Suzuki S. et al. Property and Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Composite // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**, Pt. 2, № 9A. -P. L1232–L1235.
8. Moutalbi N., Noudem J.G., M'Chirgui A. Size effects of nano-scale pinning centers on the superconducting properties of YBCO single grains // Physica C: Superconductivity and its Applications. -2014. -**503**, № 8. -P. 105–108.
9. Morrish A. H., Zhou X. Z., Raudsepp M. et al. Susceptibility, crystal-structure, and Mossbauer study of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ doped with iron // Can. J. Phys. -1987. -**65**. -P. 808–809.
10. Неділько С.А., Воловик М.Н., Антонова Н.В. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики // Укр. хим. журн. -1991. -**57**, № 7. -С. 705–707.
11. Liu H.K., Dou S. X., Bourdillon A. J. et al. A comparison of the stability of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+y}$ in various solutions // Supercond. Sci. and Technol. -1988. -**1**, № 4. -P. 194–197.
12. Barkatt A., Hojaji H., Michael K. et al. A comparative study of sintered and melt-grown recrystallized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Physica C. -1989. -**153–155**. -P. 735–742.
13. Tang H.S., Deng J.F., Jiang A.R. et al. The determination of oxygen and trivalent copper content in Y-Ba-Cu-O superconductors // Ibid -1988. -**153–155**. -P. 826–827.
14. Еремينا Е.А., Олейников Н.Н., Нефедов В.И. и др. Деградация пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при пропускании электрического тока // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. -1989. **XXXIV**, № 4. -С. 528–537.
15. Grishin A.M., Korenivski V.N., Ul'yanov A.N. Critical state in the Y–Ba–Cu–O ceramics // Modern Phys. Lett. B. -1991. -**5**. № 17. -P. 1175–1178.

REFERENCES

1. Nedil'ko S.A., Dzjaz'ko G., Zelen'ko M.A. High-temperature superconducting. (Kyiv.: Kyivs'kij universitet., 2010). [in Ukrainian].
2. Sobha A., Aloysius R.P., Guruswamy P., Warriar K.G.K., Syamaprasad U. Phase evolution in Ag,

- Ag₂O and AgNO₃ added (Bi,Pb)-2223 superconductor. *Physica C*. 1998. **307**: 277.
- Lennikov V., Mitina I., Kazin P., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. Formation of a high-temperature composite superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{7.5+x}/MgO from mixed oxides. *Zhurn. neorganich. him.* 2000. **45**(1): 36.
 - Galestani G., Francesconi M. Effects of MgO and Al₂O₃ additions on the formation of the high Tc phase and superconducting properties in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic system. *Journal of the Less-Common Metals*. 1990. **164–165**: 635.
 - Gololobov E., Prytkova N., Tomilo Zh., Turtsevich D.M., Tseluevskii M.S., Shimanskaya N.M. Properties of high Tc superconducting metal oxide Bi₂Sr₂CaCu₂O_y with boron nitride additives. *Phys. Stat. Sol. (A)*. 1990. **117**: 121.
 - Ushakova A.V., Karpova I.V., Lepesheva A.A., Petrov M.I., Fedorov L.Yu. Study of magnetic flux pinning in granular YBa₂Cu₃O_{7-y}/nanoZrO₂ composites. *JETP Letters*. 2014. **99**(2): 99.
 - Hikichi Y., Maruta T., Suzuki S., Miyamoto M., Okada S., Kudou K. Property and Structure of YBa₂Cu₃O_{7-x}-Nb₂O₅ Composite. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. **31**, Pt. 2 (9Å): L1232.
 - Moutalbi N., Noudem J.G., M'Chirgui A. Size effects of nano-scale pinning centers on the superconducting properties of YBCO single grains. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2014. **503**(8): 105.
 - Morrish A.H., Zhou X.Z., Raudsepp M., Pankhurst Q.A., Luo Y.L., Maartense I.I. Susceptibility, crystal-structure, and Mossbauer study of the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ} doped with iron. *Can. J. Phys.* 1987. **65**: 808.
 - Nedil'ko S.A., Volovik M.N., Antonova N.V. Chemical Degradation of Bi-Based High-Tc Superconducting Ceramics. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1991. **57**(7): 705. [in Russian].
 - Liu H.K., Dou S.X., Bourdillon A.J., Sorrell C.C. A comparison of the stability of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y} with YBa₂Cu₃O_{6.5+y} in various solutions. *Supercond. Sci. and Technol.* 1988. **1**(4): 194.
 - Barkatt A., Hojaji H., Michael K., Thorpe A.N. A comparative study of sintered and melt-grown recrystallized YBa₂Cu₃O_x. *Physica C*. 1989. **153–155**: 735.
 - Tang H.S., Deng J.F., Jiang A.R., Hua Z.Y. The determination of oxygen and trivalent copper content in Y-Ba-Cu-O superconductors. *Physica C*. 1988. **153–155**: 826.
 - Eremina E.A., Olejnikov N.N., Nefedov V.I., Sokolov A.N. The degradation of YBa₂Cu₃O_{7-x} films with the transmission of electric current. *Mendeleeev Communications*. 1989. **XXXIV**(4): 528. [in Russian].
 - Grishin A.M., Korenivski V.N., Ul'yanov A.N. Critical state in the Y-Ba-Cu-O ceramics. *Modern Physics Letters B*. 1991. **5**(17): 1175.

Надійшла 15.12.2017