УДК 538.945

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗВРАТНЫХ ОКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

В.О. ВАРДАНЯН, В.С. КУЗАНЯН, А.С. КУЗАНЯН*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 20 декабря 2016 г.)

Изучены условия возникновения возвратной сверхпроводимости в гранулярных сверхпроводниках. Приведены параметры синтеза керамических образцов состава CaLaBaCu₃O_x, SrLaBaCu₃O_x и YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_ySe_z, результаты исследований их микроструктуры, элементного состава и температурной зависимости сопротивления. Получены образцы, которые воспроизводимо демонстрируют возвратную сверхпроводимость после десятков термоциклирований. Взаимосвязь между возникновением возвратной сверхпроводимости и содержанием кислорода в образцах не установлена.

1. Введение

Развитие науки, техники и современных технологий невозможно представить без широкого использования чувствительных инструментов измерений физических величин, к которым относятся детекторы, способные регистрировать одиночные фотоны. Среди однофотонных детекторов рекордными характеристиками обладают детекторы, работающие на границе сверхпроводящего перехода, так называемые TES (Transition Edge Sensor) детекторы [1–3]. В работе [4] предложена идея TES детектора на возвратных сверхпроводниках, обладающего рядом преимуществ по сравнению с детекторами на обычных сверхпроводниках. Возвратными называются сверхпроводники, в которых наблюдается переход из сверхпроводящего состояния в нормальное при температуре T_r , которая ниже критической температуры T_c сверхпроводящего перехода. В ряде работ приведены экспериментальные результаты исследований возвратной сверхпроводимости в различных сверхпроводящих системах [4-10]. Явление возвратной сверхпроводимости наблюдалось соединениях YBaSrCu₃O₆Se В [4]. $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ [5], $Sr_{1-x}K_xBiO_3$ [6], $CaLaBaCu_3O_x$, $LnSrBaCu_3O_x$ (Ln = Dy, Eu, Gd)

[7, 8] и ErNi₂B₂C [9, 10]. По физической природе возникновения возвратной сверхпроводимости эти соединения можно разделить на две группы: магнитные и гранулярные. К группе магнитных возвратных сверхпроводников относятся соединения, содержащие магнитный элемент, например, $LnNi_2B_2C$ (где Ln = Tm, Er, Ho, и Dy), в которых распад куперовских пар происходит из-за локального магнитного момента. Вообще говоря, магнетизм и сверхпроводимость – проявление двух различных упорядоченных состояний, в которые соединения могут конденсироваться при низких температурах. Обычно эти состояния взаимоисключающие [11], они не существуют в одном и том же месте одного и того же образца. Исследования взаимосвязи этих состояний в последнее время были возобновлены в связи с открытием борокарбидов (LaNBC), которые являются антиферромагнетиками и сверхпроводниками при низких температурах [12]. Предполагается, что магнитное и сверхпроводящее упорядочение может сосуществовать в этих материалах в атомном масштабе [13].

Немагнитная природа возвратной сверхпроводимости была обнаружена в гранулярных сверхпроводящих системах. В этом случае возвратная сверхпроводимость обусловлена разрушением слабых джозефсоновских связей, вызванных увеличением межгранулярного туннельного сопротивления при низких температурах. К немагнитным возвратным сверхпроводникам можно отнести YBaSrCu₃O₆Se, BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃, Sr_{1-x}K_xBiO₃, CaLaBaCu₃O_x, SrLnBaCu₃O_x (Ln = Dy, Eu и Gd). При этом наименьшими значениями T_c и T_r обладает соединение YBaSrCu₃O₆Se, a наибольшими – соединения CaLaBaCu₃O_x и LnSrBaCu₃O. Наличие соединений с широким разбросом значений параметра T_r весьма привлекательно, так как открывает возможность для вариации в больших пределах рабочей температуры датчиков TES детекторов на возвратных сверхпроводни-ках.

В литературе имеются противоречивые сведения об обнаружении возвратной сверхпроводимости в соединении CaLaBaCu₃O_x. Одни авторы утверждают, что возможно получить образцы с возвратной сверхпроводимостью изменением в них содержания кислорода [7, 8], другие это не подтверждают [14].

Целью настоящей работы являлось исследование условий возникновения возвратной сверхпроводимости в гранулярных сверхпроводниках. В работе приведены параметры синтеза керамических образцов исходного состава CaLaBaCu₃O_x, SrLaBaCu₃O_x и YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_ySe_z, результаты исследований их микроструктуры, элементного состава и температурной зависимости сопротивления.

2. Экспериментальная часть

Керамические образцы состава CaLaBaCu₃O_x, SrLaBaCu₃O_x в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 2 мм синтезировались из порошков CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, La₂O₃ и CuO (SCI Engineered Materials, чистота 99.9%) методом твердофазной реакции на воздухе в муфельной печи Nabertherm N3C8. Предварительный отжиг порошков проводился при температуре 300°C в течение 10 час, а оксид лантана отжигался дополнительно 10 час при 1000°C.

Исходные оксиды в стехиометрическом соотношении перетирались в сапфировой ступке 2 час, затем 1 час перемешивались в спирте. Далее порошки отжигались при температуре 880°С в течение 10 час. После повторного перетирания порошки прессовались в таблетки, подвергались термообработке при 950°С 15 час и охлаждались до комнатной температуры 20 час. Номера образцов и температура третьей термообработки T_q , которая завершалась быстрым перемещением образцов из горячей печи в жидкий азот, приведены в табл.1.

Состав	N⁰	T_q , °C	Состав	N⁰	T_q , °C
	1	-		5	-
	1a	-		5a	_
	2	600		6	600
SrI aBaCurO	2a	600	CoL aBaCu-O	6a	600
SILaDaCu ₃ O _x	3	450	CaLaDaCu ₃ O _x	7	450
	3a	450		7a	450
	4	300		8	300
	4a	300		8a	300

Табл.1. Температура третьей термообработки образцов CaLaBaCu₃O_x и SrLaBaCu₃O_x

Следует отметить, что синтез образцов проводили по схеме, аналогичной приведенной в работах [7, 8], так как нашей целью было воспроизведение условий получения образцов с возвратной сверхпроводимостью. Однако при температуре термообработки 950°С из образцов состава CaLaBaCu₃O_x вытекло некоторое количество жидкой фазы и они значительно уменьшились в диаметре. Образцы состава SrLaBaCu₃O_x сохранили свою форму и массу.

Образцы $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_ySe_z$ и $YBaSrCu_3O_{7-\delta}$ получали также методом твердофазного синтеза по стандартной технологии. Исходную смесь готовили из порошков Y_2O_3 , $SrCO_3$, $BaCO_3$ и SrS (Alfa Aesar, чистота 99.95%). После тщательного перемешивания смесь прокаливали при 900°С в течение 1.6 час, повторно измельчали, перемешивали и таблетизировали для второй термообработки, которую проводили по следующей схеме. Равномерный подъем температуры от комнатной до 950°С за 2.5 час, выдержка 0.5 час, понижение температуры до 650°С в течение 0.7 час, выдержка 1.3 час и понижение до комнатной температуры за 1.5 час. В результате термической обработки образцы состава YBaSrCu₃O₆Se теряли около 10% своего первоначального веса. Таблетки диаметром 4 мм и толщиной 1 мм использовались при исследованиях микроструктуры и температурной зависимости сопротивления, цилиндры диаметром 1 мм и высотой 3 мм предназначались для исследования сенсорных характеристик.

Температурная зависимость сопротивления образцов измерялась в интервале 2.8–300 К в рефрижераторе замкнутого цикла РТ/ST 405 Cryomech Inc стандартным 4-х зондовым методом с использованием медных проводов при периодическом изменении направления измерительного тока для исключения паразитных напряжений. Морфология поверхности исследовалась сканирующим электронным микроскопом VEGA TS5130MM, рентгеновский микроанализ химического состав проводился энергодисперсионным анализатором INCA Energy 300.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Образцы состава CaLaBaCu₃O_x и SrLaBaCu₃O_x

3.1.1. Микроструктура образцов

микрофотографии поверхности Характерные образцов состава CaLaBaCu₃O_x и SrLaBaCu₃O_x приведены на рис.1. Можно видеть, что образцы, содержащие Са и Sr, имеют различную гранулярную структуру. В образцах CaLaBaCu₃O_x есть гранулы двух основных типов. Большие гранулы размером ~20 мкм имеют вытянутую форму без четко очерченных плоских граней. Маленькие гранулы размером ~1 мкм имеют форму куба и плоские грани. Такое отличие позволяет предположить, что образцы, как минимум, двухфазны. Гранулы образцов SrLaBaCu₃O_x однотипные, с плоскими гранями, размерами 1–5 мкм и преимущественно кубической формы. Для обоих составов не наблюдалось ощутимой разницы в гранулярной структуре верхней и нижней поверхности образцов, контактировавших во время второй термообработки с воздухом или алундовой подставкой. Отметим также, что третья термообработка не изменяла микроструктуру образцов: изменение формы, размера гранул и появление микротрещин не наблюдалось.



20 µm

Рис.1. Микроструктура поверхности образцов (a) CaLaBaCu₃O_x и (b) SrLaBaCu₃O_x, увеличение \times 3000.

3.1.2. Рентгеновский микроанализ

На всех образцах анализ произведен в пяти областях: I – в центре образца, II и IV, а также III и V – на взаимно противоположных краях образца. В колонках табл.2 и 3 указаны анализируемые элементы, концентрация элементов (C) в пяти областях поверхности образца и их среднее значение (C_{av}), дисперсия значений концентрации (C_d), определяемая как полуразность максимального и минимального значений C, индекс элементов в химической формуле (n) и рассчитанная в соответствии с формулой Ca(Sr)LaBaCu₃O₇ дисперсия индекса (n_d).

Образец 1 по сравнению с начальным составом содержит мало La, очень мало Ba и много Cu. Отклонения концентрации большинства элементов от среднего значения по различным областям образца ~10%. Только у Ba отклонения концентрации в процентном отношении значительно больше 10%, хотя абсолютные значения отклонений не сильно отличаются от остальных элементов. Состав образца 5 очень близок к номинальному при значительно меньших значениях параметров C_d и n_d , чем у образца 1. Приблизительно такими же характеристиками обладают и остальные образцы этих двух групп. Поэтому в табл.3 указаны только значения основного параметра *n* по всем элементам и химическая формула каждого образца. Для образца 6 приведены результаты анализа верхней (ба) и нижней (6b) поверхности, которые мало отличаются друг от друга.

Сравнивая химические формулы полученных образцов из табл. 3 со стехиометрическим составом можно заключить, что образцы 1–4 имеют разброс по

	С, ат%									
Химич. элемент	Область анализа							п	nd	
	Ι	II	III	IV	V	C_{av}	Cd			
Образец 1										
Sr	9.36	9.84	9.32	8.32	9.7	9.308	0.76	1.21	0.1	
La	5.79	5.16	6.1	7.44	5.2	5.938	1.14	0.77	0.15	
Ba	3.17	2.75	3.29	4.48	2.45	3.228	1.02	0.42	0.13	
Cu	34.5	34.79	33.92	33.03	34.48	34.14	0.88	4.44	0.11	
0	47.18	47.46	47.37	46.74	48.16	47.38	0.71	6.16	0.09	
Образец 5										
Са	6.38	7.64	6.23	7.37	7.18	6.96	0.71	0.91	0.09	
La	8.83	8.78	9.08	8.56	8.66	8.78	0.26	1.14	0.03	
Ba	7.84	7.44	7.78	7.4	7.35	7.56	0.25	0.98	0.03	
Cu	25.15	24.07	24.26	24.72	24.28	24.5	0.54	3.18	0.07	
0	51.79	52.06	52.64	51.95	52.52	52.19	0.43	6.79	0.06	

Табл.2. Данные рентгеновского микроанализа образцов 1 (SrLaBaCu₃O_x) и 5 (CaLaBaCu₃O_x)

содержанию Sr, La и Ba как в меньшую, так и в большую сторону. Содержание Cu превосходит стехиометрическое значение во всех образцах. Образцы 1 и 2 содержат почти одинаковое количество кислорода, хотя первый не подвергался закаливанию, а второй закаливался от самой высокой температуры ($T_q = 600^{\circ}$ C). Образцы 5–8 не имеют большого разброса содержания Ca, La и Ba. Содержание Cu превосходит стехиометрическое значение, но в меньшей степени, чем у образцов 1–4. Индекс кислорода n = 6.71, одинаковый в образцах ба и 8, хотя первый образец закаливался от 600°C, а второй – от 300°C.

Можно заключить, что данные табл.3 и 1 не выявляют четкой зависимости содержания кислорода в образцах от температуры, с которой в процессе третьей термообработки проводилось закаливание образцов.

No			I	Vuuuneeren hommune			
J1≌	Sr	Ca	La	Ba	Cu	0	Химическая формула
1	1.21		0.77	0.42	4.4	6.15	$Sr_{1.21}La_{0.77}Ba_{0.42}Cu_{4.4}O_{6.15}$
2	1.13		0.81	0.53	4.39	6.13	$Sr_{1.13}La_{0.81}Ba_{0.53}Cu_{4.39}O_{6.13}$
3	0.87		1.06	1.09	3.77	6.21	$Sr_{0.87}La_{1.06}Ba_{1.09}Cu_{3.77}O_{6.21}$
4	0.81		1.08	1.12	3.66	6.32	$Sr_{0.81}La_{1.08}Ba_{1.12}Cu_{3.66}O_{6.32}$
5		0.91	1.14	0.98	3.18	6.78	$Ca_{0.91}La_{1.14}Ba_{0.98}Cu_{3.18}O_{6.78}$
6a		0.87	1.08	1.01	3.33	6.71	$Ca_{0.87}La_{1.08}Ba_{1.01}Cu_{3.33}O_{6.71}$
6b		1.02	1.07	0.96	3.26	6.69	$Ca_{1.02}La_{1.07}Ba_{0.96}Cu_{3.26}O_{6.69}$
7		0.87	1.12	0.97	3.26	6.78	$Ca_{0.87}La_{1.12}Ba_{0.97}Cu_{3.26}O_{6.78}$
8		1.05	1.12	0.97	3.15	6.71	$Ca_{1.05}La_{1.12}Ba_{0.97}Cu_{3.15}O_{6.71}$

Табл.3. Состав образцов 1-8 после третьей термообработки

3.1.3. Температурная зависимость сопротивления

Температурная зависимость сопротивления образцов приведена на рис.2– 4. Отметим, что условия закаливания и величина пропускаемого через образец тока I_m , который изменялся в пределах 0.3-30 мА, оказывают значительное влияние на R(T)-зависимость как в CaLaBaCu₃O_x так и SrLaBaCu₃O_x образцах. На рис.2 приведены R(T)-зависимости образцов 1–4, полученные при $I_m = 0.3$ мА. Образец 2, закаленный от 600°С, имеет полупроводниковый характер R(T). Образцы 1, 3 и 4 проявляют слабый металлический ход сопротивления с последующим переходом в сверхпроводящее состояние при температурах 40–20 К, причем наименьшей критической температурой обладает не подвергнутый закаливанию образец. На вставке рис.2 показана R(T)-зависимость данного образца при температурах ниже 25 К. Можно утверждать, что ниже 10 К образец частично переходит в нормальное состояние, т. е. мы наблюдаем возвратную сверхпроводимость. Такими же свойствами обладает образец 3, закаленный от 450°С, тогда как в образце 4 ($T_q = 300^\circ$ С) данная особенность проявляется слабо.

Температурные зависимости сопротивления образцов CaLaBaCu₃O_x представлены на рис.3. Возвратное сопротивление проявляется на всех образцах 5–8а при $I_m = 0.3$ мА (рис.3а). Двугорбый характер сверхпроводящего перехода незакаленного образца 5 свидетельствует о его двухфазности, что предполагалось



Рис.2. Температурная зависимость сопротивления SrLaBaCu₃O_x образцов 1–4. На вставке показана R(T)-зависимость образца 1 при температурах ниже 25 К.

нами выше по результатам электронной микроскопии. Закаливание от 600°С смещает температуру сверхпроводящего перехода в область низких температур (образец 6), закаливание от 450°С (образец 7) и 300°С (образец 8а) несколько повышает T_c . В остальном вид зависимости R(T) не претерпевает значительных изменений в результате третьей термообработки.

Значительные изменения вида кривых R(T) наблюдаются при увеличении измерительного тока. На рис. 3b приведены зависимости R(T), полученные при $I_m = 10$ мА. Можно видеть, что возвратное сопротивление при температурах ниже сверхпроводящего перехода не обнаруживается. Более того, образец 6 не переходит в сверхпроводящее состояние вплоть до нижнего предела измерений 2.8 К. Очевидно, что в данном образце критический ток меньше 10 мА и сверхпроводимость подавляется. Тогда как в образцах 5, 7 и 8a увеличение I_m приводит к преодолению сопротивления, обусловленного межгранулярными слабыми связями, и образцы остаются сверхпроводниками в области низких температур. Отметим также, что образцы, демонстрирующие возвратную сверхпроводимость, не теряют своих свойств после нескольких десятков термоциклирований и измерений при различных значениях I_m , что указывает на возможность их использования в датчиках TES детекторов.



Рис.3. Температурная зависимость сопротивления CaLaBaCu₃O_x (образцы 5–8а) при (а) $I_m = 0.3$ мА и (b) $I_m = 10$ мА.

3.2. Образцы состава YBaSrCu₃O₆Se

Данные по микроструктуре, фазовому и элементному составам образцов данной композиции приведены в нашей предыдущей работе [4]. Здесь обсудим результаты измерений температурной зависимости сопротивления трех образцов, синтезированных по одной и той же, описанной выше технологии. На рис.4 приведена зависимость R(T) образцов 521.1 и 521.2. Образец 521.2 достигает нулевого сопротивления при 25 К и при дальнейшем понижении температуры остается в сверхпроводящем состоянии. Образец 521.1 демонстрирует возврат в нормальное состояние после достижения нулевого сопротивления при 40 К. Зависимость R(T) образца 522.2, полученного при таких же условиях синтеза, что и 521.1, также свидетельствует о наличии возвратной сверхпроводимости, но не столь выражено, как температурная зависимость сопротивления образца 521.1. Можно предположить, что отсутствие повторяемости свойств образцов YBaSrCu₃O₆Se обусловлено значительным изменением их начальной массы в процессе синтеза, которое при одинаковых условиях синтеза может приводить к небольшим отличиям элементного состава. Такая разница может не обнаруживаться методами анализа, но быть ответственной за отличие физических свойств, в частности, наличия или отсутствия возвратной сверхпроводимости.



Рис.4. Температурная зависимость сопротивления образцов YBaSrCu₃O₆Se: *1* – 521.1 и *2* – 521.2.

4. Заключение

Синтезированы и исследованы сверхпроводящие керамические образцы CaLaBaCu₃O_x, SrLaBaCu₃O_x и YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_ySe_z с разным содержанием кислорода при использовании различных условий термообработки. Практически все образцы многофазные. В образцах CaLaBaCu₃O_x и SrLaBaCu₃O_x наблюдалась возвратная сверхпроводимость, которая подавлялась при увеличении пропускаемого через образец тока до 10 мА. Образцы YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_ySe_z, синтезированные при одинаковых условиях, могут обладать свойством возвратной сверхпроводимости или оставаться сверхпроводящими при понижении температуры от T_c вплоть до 2.8 К.

Обсуждена взаимосвязь микроструктуры, элементного состава и температурной зависимости сопротивления образцов. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейших исследованиях условий получения гранулярных возвратных сверхпроводников.

Синтез и исследование возвратных сверхпроводников интересны как сами по себе, так и в плане применения их в датчиках TES детекторов. С этой точки зрения интерес представляют образцы как с высокими значениями параметра T_r (экономичные условия работы детектора), так и с низкими (меньший уровень температурных шумов).

Авторы выражают благодарность А.М. Гуляну за помощь в проведении экспериментов и полезные замечания.

Работа была поддержана фондом ANSEF (грант № condmatex 4125).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. K.D. Irwin. Scientific American, 295, 86 (2006).
- 2. T. Yamashita, S. Miki, H. Terai, Z. Wang. Optics Express, 21, 27177 (2013).
- G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, R. Sobolevski. Appl. Phys. Lett., 79, 705 (2001).
- A.M. Gulian, V. Nikoghosyan, J. Tollaksen, V. Vardanyan, A. Kuzanyan. Physics Procedia, 67, 834 (2015).
- 5. T.H. Lin, X.U. Shao, M.K. Wu, P.H. Horn, X.C. Jin, C.W. Chu, N. Evans, R. Bayuzick. Phys. Rev. B, **29**, 1493 (1984).
- S.M. Kazakov, C. Chaillout, P. Bordet, J.J. Capponi, M. Nunez-Regueiro, A. Rysak, J.L. Tholence, P.G. Radaelli, S.N. Putilin, E.V. Antipov. Nature, 390, 148 (1997).
- 7. M. Akinaga, T. Hashiguchi. Physika C, 235–240, 2985 (1994).
- 8. M. Akinaga. Physika C, 282–287, 1139 (1997).
- 9. R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S.K. Dhar, K.V. Gopalakrishnan, L.C. Gupta, C. Godart, B.D. Padalia, R. Vijayaraghavan. Phys. Rev. Lett., 72, 274 (1994).
- R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr, T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida. Nature, 367, 252 (1994).
- 11. Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials. T. Matsubara, A. Kotani (Eds.). Springer, Berlin,1984.
- 12. B.K. Cho, P.C. Canfield, D.C. Johnston. Phys. Rev. B, 52, R3844 (1995).
- 13. H. Esaki, H. Takagi, R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., K. Mizuhashi, J.O. Lee, S. Uchida. Phys. Rev. B, 50, 647 (1994).
- S. Venkatesh, P. Srivastava, N.L. Saini, K.B. Garg, G.L. Dwivedi. Phys. Stat. Sol. (a), 158, 545 (1996).

ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԴԱՐՁԱՅԻՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Վ.Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են վերադարձային գերհաղորդականության առաջացման պայմանները հատիկավոր գերհաղորդիչներում։ Ներկայացված են CaLaBaCu₃O_x, SrLaBaCu₃O_x և YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_ySe_z պղնձի բարդ օքսիդների խեցե նմուշների սինթեզման պայմանները, միկրոկառուցվածքի, տարրային կազմի և դիմադրության ջերմաստիձանային կախվածության հետազոտման արդյունքները։ Ստացվել են նմուշներ որոնք վերարտադրելիորեն ցույց են տալիս վերադարձային գերհաղորդականություն տասնյակ ջերմացիկլումից հետո։ Վերադարձային գերհաղորդականության առաջացման և նմուշներում թթվածնի պարունակության միջև փոխկապակցվածություն չի հաստատվել։

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF RE-ENTRANT OXIDE SUPERCONDUCTORS

V.O. VARDANYAN, V.S. KUZANYAN, A.S. KUZANYAN

Conditions for the occurrence of re-entrant superconductivity in granular superconductors are studied. Synthesis parameters of the ceramic samples $CaLaBaCu_3O_x$, $SrLaBaCu_3O_x$ and $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_ySe_z$ compositions, research results of their microstructure, elemental composition and temperature dependence of the resistance are presented. Samples which reproducibly exhibit re-entrant superconductivity after tens of thermal cycling are obtained. The relationship between the occurrence of re-entrant superconductivity and oxygen content in the samples was not established.