

Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Рассмотрены химические аспекты проблемы получения нового класса перспективных материалов — сложных по составу и структуре купратов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью. Изучение таких сверхпроводников не только позволило решить практически важную задачу — выявление корреляций типа состав–воздействие–структура–свойства, — но и внесло большой вклад в развитие представлений о химических взаимодействиях в сложных оксидных системах, о высокотемпературных фазовых превращениях, природе перитектических реакций, свойствах купратных расплавов, структурных фазовых переходах. Особое внимание уделено анализу разнородных экспериментальных результатов, полученных при изучении физико-химических закономерностей процессов, протекающих в сложных металлооксидных системах.

Библиография — 293 ссылки.

Оглавление

| | |
|--|----|
| I. Введение | 3 |
| II. Особенности высокотемпературных сверхпроводников | 5 |
| III. Фазовые диаграммы высокотемпературных сверхпроводящих систем | 7 |
| IV. Разработка перспективных методов синтеза высокотемпературных сверхпроводниковых материалов | 22 |
| V. Практические применения высокотемпературных сверхпроводников | 34 |

I. Введение

Сложные купраты с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние были открыты более 12 лет тому назад и названы высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП).^{1–5} С момента открытия ВТСП начались фундаментальные исследования их кристаллической структуры и физико-химических свойств, а также поиск возможностей практического использования этих фаз.^{6–24}

История сверхпроводимости с точки зрения химии представляет собой цепь открытий материалов со все более сложной структурой; прослеживается своеобразная «химическая эволюция» этих материалов от простых к сложным (рис. 1). Она начинается с 1911 г., когда голландский физик Камерлинг-Оннес впервые получил жидкий гелий. Это достижение позволило систематически исследовать свойства материалов при температурах, близких к абсолютному нулю. Камерлинг-Оннес установил,²⁵ что при 4.2 К обычная металлическая ртуть (являющаяся «плохим металлом») пол-

ностью теряет электрическое сопротивление. В 1933 г. Мейснер и Оксенфельд показали,²⁶ что сверхпроводники одновременно являются и идеальными диамагнетиками, т.е. полностью выталкивают силовые линии магнитного поля из объема образца.

После обнаружения сверхпроводимости исследователи считали, что сверхпроводники найдут широкое практическое применение. Однако реальное использование данного явления было ограничено и основная причина этого — крайне низкая температура перехода в сверхпроводящее состояние, так называемая критическая температура (T_c). К середине 1980-х годов эту температуру удалось поднять^{2, 12, 27, 28} до 23.2 К (для интерметаллида Nb_3Ge), несмотря на то, что общепринятые теории сверхпроводимости (см., например,²⁶) порождали неверие в принципиальную возможность достижения столь высокого значения T_c .

В 1986 г. Беднорц и Мюллер²⁹ обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$) переходить в сверхпроводящее состояние при 30 К. Отметим, что сложные купраты аналогичного состава были синтезированы в 1979 г. Лазаревым, Кахан и Шаплыгиным,³⁰ а двумя годами позже — французскими исследователями.³¹ Однако, к сожалению, электропроводность этих образцов была измерена лишь до температуры кипения жидкого азота (77 К), что не позволило обнаружить для них эффект сверхпроводимости.

Важно, что высокотемпературная сверхпроводимость была обнаружена не у традиционных интерметаллидов, органических или полимерных структур,²⁶ а у оксидной керамики, обычно проявляющей диэлектрические или полупроводниковые свойства. Это разрушило психологический барьер на пути к синтезу ВТСП и позволило исследователям США, Японии, Китая и России почти одновременно в течение короткого времени создать новые поколения металлооксид-

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ.

Телефон: (095) 939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая химия и тонкая химическая технология, оксидные материалы.

Е.А.Гудилин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры.

Телефон: (095) 939–4729, e-mail: goodilin@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, фазовые диаграммы высокотемпературных сверхпроводящих систем, процессы кристаллизации, компьютерное моделирование.

Дата поступления 27 апреля 1999 г.

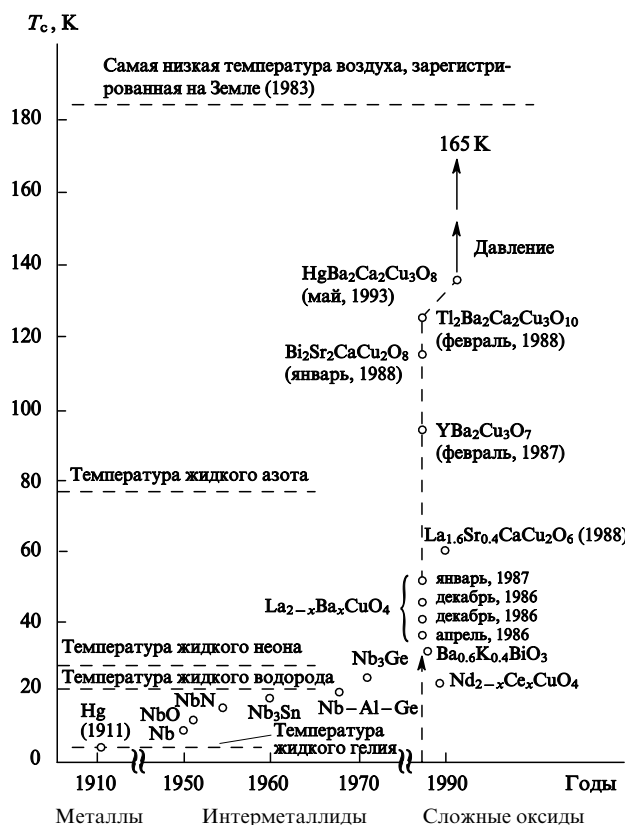


Рис. 1. Высокотемпературные сверхпроводники — хронология открытий.

ных сверхпроводников. Краткая хроника событий такова: в феврале 1987 г. Ву с сотр.³² используя идею «химического сжатия» для модифицирования структуры, получил сверхпроводящую керамику из оксидов бария, иттрия и меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с критической температурой 93 K, т.е. выше точки кипения жидкого азота; в январе 1988 г. Маеда с сотр.³³ синтезировал серию соединений состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1} \cdot \text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, среди которых фаза с $n = 3$ имела $T_c = 108$ K; месяц спустя Шенг и Херман³⁴ получили сверхпроводник $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с $T_c = 125$ K; наконец, в 1993 г. Антипов, Путилин и др.^{35,36} открыли ряд ртутьсодержащих сверхпроводников состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1-6$). В настоящее время наибольшее значение $T_c = 135$ K имеет фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg1223), причем при внешнем давлении $350 \cdot 10^3$ атм температура перехода возрастает до 164 K,^{12,36} что лишь на 19 K ниже минимальной температуры, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли. Таким образом, «химическая эволюция» сверхпроводников, начавшаяся с металлической ртути (4.2 K) привела к ртутьсодержащим ВТСП (164 K).

Известно¹⁴ около 50 оригинальных слоистых ВТСП-купратов (табл. 1). Время от времени появляются сенсационные сообщения о создании новых, «безмедных» сверхпроводников с T_c выше комнатной температуры. «Безмедные» сверхпроводники известны довольно давно, однако до сих пор для них не удалось достичь сколько-нибудь высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние (рекордные для безмедных сверхпроводников значения T_c получены для $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ и фазы внедрения Cs_3C_{60} на основе фуллерена³⁷ (см. табл. 1)).

Отдельно следует упомянуть направление, связанное с попытками синтеза «экологически безопасных» ВТСП, не содержащих тяжелых металлов (Hg, Pb, Ba). Примером таких ВТСП могут служить оксикарбонатные фазы кальция, получаемые под высоким давлением.³⁸

Таблица 1. Основные типы высокотемпературных сверхпроводников.

| Тип ВТСП-фазы | T_c , K | Ссылки |
|---|--|--------|
| $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (фаза «La201», $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$) | 35–45 | 29 |
| $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$ | 58 | 18 |
| $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Т-фаза, электронный сверхпроводник) | 23 | 18 |
| $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ | 27 | 18 |
| $(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ (Т*-фаза) | 35 | 18 |
| $(\text{Y}, \text{R})\text{Ba}_2\text{Cu}_3 + n/2\text{O}_{7+n/2}$ (фаза «R123», $\text{R} = \text{PЗЭ}$) | до 95 ($n = 0$) 60 ($n = 1$) 80 ($n = 2$) | 32 |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ | 94 | 18 |
| $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ | | 33 |
| фаза «Bi2201» | 12 ($n = 1$) | |
| фаза «Bi2212» | 85 ($n = 2$) | |
| фаза «Bi2223» | 108 ($n = 3$) | |
| $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ | 125 ($n = 4$) | 34 |
| (фазы «Tl1212» – «Tl1234», $n = 1-4$) | | |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ | 95 ($n = 1$) 105 ($n = 2$) 128 ($n = 3$) 115 ($n = 4$) | 34 |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+z}$ | 98 ($n = 1$) 128 ($n = 2$) 135 ($n = 3$) 125 ($n = 4$) 113 ($n = 5$) | 35 |
| $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ (см. ^a) | 70 | 35 |
| $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+4+z}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{PЗЭ} + \text{Ca}$) | 40–70 | 2 |
| $\text{CuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ | 77 | 12, 14 |
| $\text{AuBa}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_7$ (см. ^a) | 82 | |
| $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_2$ (см. ^a) | 40 | 12, 14 |
| $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+z}$ | 47 | 12, 14 |
| $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{CuO}_2\text{CO}_3$ (см. ^a) | 23 | 38 |
| $\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{4+z}\text{Cl}_{2-x}$ (см. ^a) | 80 | 12, 14 |
| $(\text{BO})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (см. ^a) | 100 | 12, 14 |
| $(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (см. ^a) | 100 | 12, 14 |
| $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ (см. ^a) | 124 | 12, 14 |
| $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-2+z}$ (см. ^a) | 126 ($n = 3$) | 12, 14 |
| MC_{60} (фуллериды, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) | 34 | 37 |
| $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ | 30 | 2 |
| $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$ (см. ^a) | 13 | 12, 14 |
| $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ | 23 | 12, 14 |

^a Получено под давлением.

Таким образом, большинство ВТСП являются оксидными фазами с исключительно сложным химическим составом. Такие соединения крайне чувствительны к условиям синтеза, термообработки и последующей эксплуатации, поэтому их часто называют «химическими» сверхпроводниками.¹⁴ В литературе опубликовано много работ, посвященных структурным,^{12,17,18} физическим,¹⁹ синтетическим^{2-11,13,14,20-22} и прикладным аспектам^{15,16,23,24} полученных материалов на основе ВТСП, однако очень мало обзоров, рассматривающих одновременно весь комплекс проблем. Между тем изучение процессов, сопутствующих реализации различных методов получения ВТСП-материалов, не только позволяет решить важную практическую задачу нахождения корреляций типа состав–воздействие–структура–свойства, но и способствует развитию общих химических представлений о природе сложных оксидных систем: взаимодействии их компонентов, влиянии взаимного замещения РЗЭ, высокотемпературных фазовых соотношениях, природе перитектических реакций, структуре и свойствах

купратных расплавов, нестехиометрии твердых фаз по кислороду и катионам, структурных фазовых переходах. В этом смысле принципы синтеза металлооксидных сверхпроводников представляют интерес для химии в целом. В настоящем обзоре систематически рассмотрены фундаментальные физико-химические проблемы, связанные с получением ВТСП-материалов, а также обсуждены разнообразные экспериментальные результаты, полученные отечественными и зарубежными исследователями.

II. Особенности высокотемпературных сверхпроводников

1. Кристаллическая структура

Анализ имеющихся данных о строении и составе ВТСП позволяет сделать ряд обобщений.^{14, 36} Во-первых, практически все ВТСП являются сложными слоистыми медьсодержащими оксидами, структура которых включает кислород-дефицитные перовскитные блоки (рис. 2). Прототипом оксидных ВТСП является³⁸ фаза $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$, построенная из чередующихся плоских слоев CuO_2 , между которыми расположены ионы щелочноземельного металла. Ответственными за сверхпроводимость в купратах в настоящее время считают именно слои CuO_2 , в которых атомы меди образуют квадратную сетку и расположены в ее узлах, в то время как атомы кислорода находятся на линиях, соединяющих эти узлы. Электроны атомов меди ($3d_{x^2-y^2}$) и кислорода ($2p_{xy}$), образующие связи $\text{Cu}-\text{O}$ в таком слое, делокализуются, т.е. не принадлежат какому-либо из атомов слоя.

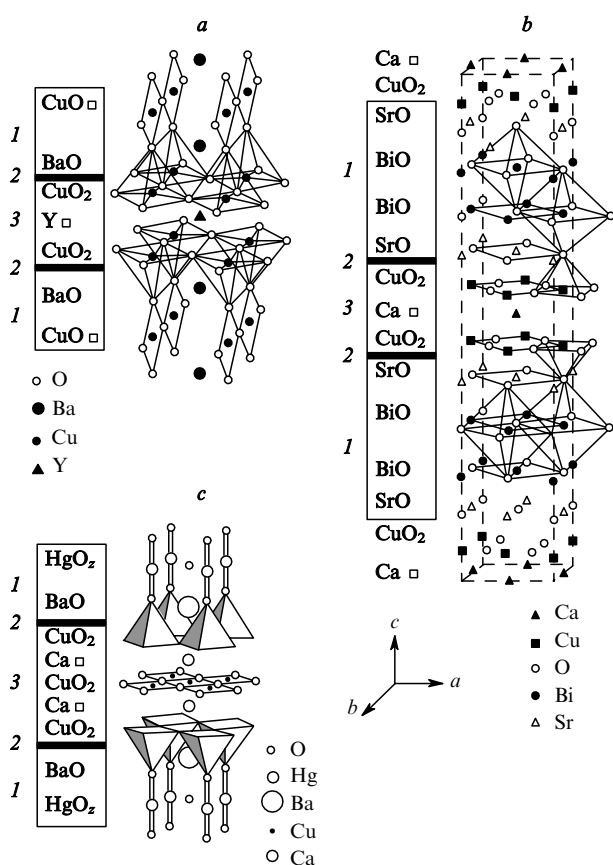


Рис. 2. Кристаллические структуры ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (b), $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (c). Выделены диэлектрические (1) и кислород-дефицитные (2) перовскитные блоки, содержащие сверхпроводящие плоскости CuO_2 (2).



Рис. 3. Обобщенная диаграмма состояния высокотемпературного сверхпроводника в зависимости от приведенной концентрации носителей заряда в сверхпроводящих плоскостях.

Число 1 на оси абсцисс соответствует состоянию с максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Поэтому соединения, содержащие в структуре слои CuO_2 , могут иметь металлический тип проводимости. Сверхпроводимость при температурах ниже критической возникает при допировании слоев CuO_2 оптимальным числом носителей заряда (рис. 3), которое происходит при упорядочении атомов кислорода и вакансий по достижении ВТСП-фазой определенной стехиометрии по кислороду, при гетеровалентном легировании, при приложении внешнего давления и т.д.^{12, 16, 19}

Экспериментально установлено, что для возникновения сверхпроводимости необходимо, чтобы формальная степень окисления меди в CuO_2 -слоях с коллективизированными электронами немного отличалась от +2 и находилась в диапазоне от +2.05 до +2.25 (дырочные сверхпроводники — 123, Bi-, Ti-соединения) или от +1.8 до +1.9 (электронные сверхпроводники^{2, 12} — фазы типа Nd_2CuO_4). Другим важным параметром, определяющим сверхпроводящие свойства, является длина связи $\text{Cu}-\text{O}$ в слое, которая должна находиться в интервале 0.190–0.197 нм при расстоянии между ближайшими атомами меди — 0.380–0.394 нм. Атомы меди могут быть также связаны с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях, однако эти связи должны быть намного длиннее и превышать 0.22 нм. Другими словами, в структуре сверхпроводящих купратов имеются неравноценные связи $\text{Cu}-\text{O}$: сильные связи в плоскости каждого CuO_2 -слоя и значительно более слабые — в направлении, перпендикулярном этим слоям. Как следствие, такие сверхпроводники имеют слоистую структуру, в то время как каркасные сложные оксиды меди — перовскиты CuVO_3 со всеми равноценными связями $\text{Cu}-\text{O}$ — сверхпроводниками не являются.

Для выполнения условия электронейтральности необходимо наличие других (компенсирующих заряд) слоев или присутствие между сверхпроводящими плоскостями CuO_2 диэлектрических прослоек. В этих прослойках присутствуют легко поляризующиеся ионы (например, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), которые вместе с дырками, находящимися в слоях CuO_2 , могут образовывать куперовские пары при переходе в сверхпроводящее состояние.² Так, в большинстве известных сверхпроводников чередуются слои CuO_2 и BaO , SrO , PbO^+ , BiO^+ , Ca^{2+} , Y^{3+} и др. Если в структуре изменяется число слоев CuO_2 , то возникают гомологические ряды соединений, имеющих родственное строение (см. рис. 2). В последнем случае кристаллические структуры будут устойчивы, если каждый слой в них соразмерен с выше- и нижележащими слоями.

Подобный анализ структур разных семейств ВТСП не только помогает найти общий подход к описанию явления высокотемпературной сверхпроводимости, но и способствует целенаправленному поиску новых сверхпроводников и их химическому дизайну.

2. Физические свойства

В подавляющем большинстве случаев практическое использование сверхпроводников связано с их способностью противостоять в сверхпроводящем состоянии разрушающему сверхпроводимость действию мощных магнитных полей, неизбежно возникающих при пропускании тока. Например, в системах, генерирующих, аккумулирующих и транспортирующих электрический ток, или в транспортных системах, использующих эффект магнитной левитации, сверхпроводимость должна «противостоять» плотности тока $\sim 10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в магнитном поле от 2 до 10 Тл. Такой же порядок величины будут иметь плотности критического тока для ВТСП-материалов, используемых в микроэлектронике, вычислительной технике, сквид-устройствах и для магнитного экранирования, хотя в этих случаях требования к величине внешнего магнитного поля не столь категоричны (0.01–0.1 Тл). Между тем первые (керамические) образцы сверхпроводниковых купратов характеризовались^{8,10} более чем скромной величиной плотности критического тока — $\sim 1–100 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис. 4).

В настоящее время синтез фаз с необходимой кристаллической структурой и с T_c выше температуры кипения жидкого азота не встречает особых затруднений. Достижение же высоких значений других важных параметров, например плотности критического тока (J_c) и его устойчивости во внешнем магнитном поле, сталкивается с огромными трудностями, обусловленными рядом причин. Так, при переходе от металлических к керамическим сверхпроводникам повысилась T_c , но вместе с тем резко понизилась и длина когерентности оксидных сверхпроводников¹⁹ по сравнению с низкотемпературными интерметаллидными сверхпроводниками. Если последние имеют длину когерентности до 2 нм, то у ВТСП длина когерентности не превышает 0.2 нм. В качестве примера в табл. 2 приведены фундаментальные физические характеристики ВТСП-фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Как

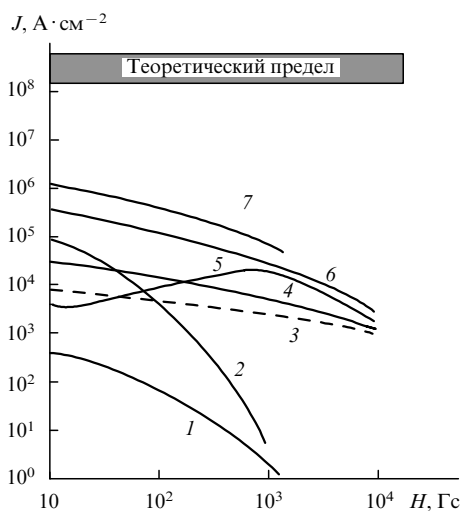


Рис. 4. Устойчивость плотности критического тока для различных классов ВТСП-материалов в зависимости от внешнего магнитного поля при 77 К.

1 — спеченная керамика, 2 — ленты Bi2212 , 3 — монокристаллы; крупнокристаллическая керамика: 4 — Y123 , 5 — Nd123 , 6 — в Y123 введен ^{235}U и облучен медленными нейтронами, 7 — тонкие пленки.

Таблица 2. Параметры Гинзбурга–Ландау ($T_c = 92 \text{ К}$) ВТСП-фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.¹⁹

| Параметр | Расчет | Эксперимент | БКШ ^a |
|--|--------|-------------|------------------|
| Анизотропия | | | |
| $k_{ ab}$ | 74 | — | — |
| $k_{\perp ab}$ | 2750 | — | — |
| $k_{\text{ср}}$ | 245 | — | 150 |
| Длина когерентности, нм | | | |
| $\xi_{ ab}$ | 1.2 | — | — |
| $\xi_{\perp ab}$ | 0.2 | 0.3 | — |
| $\xi_{\text{ср}}$ | 0.7 | 0.7 | 0.9 |
| Глубина проникновения, нм | | | |
| $\lambda_{ ab}$ | 89 | — | — |
| $\lambda_{\perp ab}$ | 550 | — | — |
| $\lambda_{\text{ср}}$ | 160 | 140 | 134 |
| Критическое поле, мТл | | | |
| $H_{c1}(\perp ab)$ | 90 | 95–110 | — |
| $H_{c1}(\parallel ab)$ | 21 | 24 | — |
| $H_{c1}(0)$ | 1.0 | — | 1.1 |
| $-dH_{c1}/dT$, мТл·К ⁻¹ | 22 | — | 19 |
| $-(dH_{c2}/dT)_{\text{ср}}$, Тл·К ⁻¹ | 8 | — | 4.6 |
| $\Delta C/\gamma T_c$ | 2.21 | — | 2.23 |
| $(\gamma = 18.2 \text{ мДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2})$ | | | |

^a Модель Бардина–Купера–Шриффера.

следствие, в поликристаллическом состоянии граница раздела кристаллитов в металлических сверхпроводниках становится соизмеримой с длиной когерентности, что способствует появлению эффективных центров пиннинга и повышению критического тока. В оксидных же сверхпроводниках, напротив, сверхпроводящий ток в существенной мере лимитируется процессами, происходящими на границах зерен; поэтому к состоянию границы между кристаллитами предъявляются самые строгие требования.^{9–11} Ситуация осложняется тем, что в силу специфической слоистой структуры практически все ВТСП-фазы обладают очень высокой кристаллографической анизотропией физических свойств, что приводит к необходимости создания определенной упорядоченной структуры (текстуры) поликристаллического материала.¹¹

Кроме того, ВТСП являются сверхпроводниками второго рода, т.е. во внешнем магнитном поле они могут находиться в смешанном состоянии, когда магнитный поток частично проникает в сверхпроводник в виде так называемых вихрей Абрикосова.¹⁹ Устойчивость возникающей вихревой решетки, как правило, повышается при создании дополнительных центров пиннинга. Считается, что каждый такой центр должен представлять собой некоторое нарушение структуры (дефект) сверхпроводника, которое по размерам сопоставимо с длиной когерентности.^{11,19} Поскольку практическое использование ВТСП в технике сильных токов требует не только больших значений плотности критических токов, но и их высокой устойчивости во внешних магнитных полях, то создание эффективных центров пиннинга в ВТСП-материале является необходимым.

3. Химическое поведение

Большие трудности, возникающие при получении современных ВТСП-материалов, обусловлены сложностью их химического состава и структуры (и как следствие, термической и химической нестабильностью).²⁷ Простота и экспрессность синтеза сверхпроводящих купратов твердофазным (керамическим) методом и первые бездефектные (визуально) монокристаллы малого размера, полученные спонтанной кристаллизацией, лишь создали обманчивое впечатление, что большинство проблем уже позади. В действительности,

традиционные методы твердофазного синтеза ВТСП оказались малоэффективными при получении материалов с необходимыми свойствами. Поэтому стали развиваться расплавные технологии,^{6–11} в основе которых лежит кристаллизация расплавов в контролируемых условиях, ведущая к комплексному воздействию на реальную структуру материала. Следует отметить, что практически все ВТСП представляют собой инконгруэнтно плавящиеся соединения, а их расплавы — многокомпонентные, гетерогенные (содержащие наряду с расплавом твердую и газообразную фазы), открытые (активно участвующие в кислородном обмене с газовой средой) системы, находящиеся в состоянии, далеком от термодинамического равновесия.

В качестве примера можно привести наиболее полно изученное семейство высокотемпературных сверхпроводников — фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R123) ($\text{R} = \text{PЗЭ}$). В состав этих сложных купратов входят такие химически различные компоненты, как стехиометрические по кислороду тугоплавкие оксиды щелочноземельных и редкоземельных элементов (BaO и R_2O_3) и легкоплавкий «кислотный» оксид переходного металла (меди) в различных состояниях окисления. В результате возникает проблема нестехиометрии по кислороду, что требует рассмотрения вместо обычных изотермических фазовых диаграмм $\text{R}_2\text{O}_3\text{—BaO—CuO}$ анализа диаграмм четырехкомпонентных систем $\text{R}_2\text{O}_3\text{—BaO—CuO}_n\text{—O}_2$ со сложными соотношениями $p\text{O}_2$ —температура — состав, особенно в области сосуществования твердых и жидких фаз. Кроме того, вследствие довольно большого ионного радиуса легких редкоземельных элементов (La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd) могут образоваться твердые растворы замещения бария на РЗЭ, равновесный состав которых в надсолидусной области определяется составом расплава, находящегося в равновесии с твердым раствором.⁸ Это еще более усложняет общую картину фазовых соотношений и затрудняет оптимизацию процессов получения ВТСП-материалов.

Таким образом, важнейшей задачей является формирование нестехиометрических по кислороду и по катионам твердых растворов с заданными составом, степенью химической однородности (т.е. с определенным распределением на макро- и микроуровнях составляющих раствор компонентов), а также направленное формирование реальной структуры ВТСП-материала, обеспечивающей необходимый комплекс структурно-чувствительных свойств. Сопутствующие и подчас не менее важные задачи — исследование стабильности подобных твердых растворов, в том числе выявление причин существования метастабильных состояний ВТСП-фаз и их низкотемпературного распада,^{7,8} изучение равновесных фазовых диаграмм ВТСП-систем,^{8–11} их предыстории и топохимической памяти,^{39,40} химической дегградации ВТСП,^{2,22} способов создания композитных сверхпроводящих материалов^{2, 6, 13, 15, 16, 23, 24} и т.д.

III. Фазовые диаграммы высокотемпературных сверхпроводящих систем

Фазовые диаграммы отражают состояния фаз и их соотношения в зависимости от температуры, давления и концентраций компонентов систем. Поэтому рассмотрение эффективных способов синтеза металлооксидных сверхпроводников целесообразно начать с наиболее подробно и достоверно исследованных систем R—Ba—Cu—O , чтобы продемонстрировать общие принципы использования фазовых диаграмм при получении ВТСП-материалов. Наиболее интересным представляется исследование перспективной системы Nd—Ba—Cu—O , имеющей важное технологическое значение^{7,8,16} и демонстрирующей наиболее характерные черты надсолидусных фазовых соотношений.

1. Субсолидусные соотношения

а. Геометрические факторы и фазовая стабильность

Большинство сверхпроводящих соединений термодинамически стабильны лишь в ограниченном интервале температур и парциальных давлений кислорода, причем многие из них метастабильны в условиях хранения и эксплуатации. Поэтому трудно найти ВТСП-материалы (особенно среди материалов последних поколений), не содержащие легирующих добавок, стабилизирующих их структуру. Как правило, сверхпроводящие сложные оксиды представляют собой твердые растворы с достаточно широкими областями гомогенности и содержат ряд близких по кристаллохимическим характеристикам элементов, за счет различия ионных радиусов которых естественным образом демпфируются внутренние напряжения структуры.^{2, 17, 18, 36} «Химическая» деформация кристаллической структуры сверхпроводников путем легирования, равно как и ее деформация при внешнем давлении, могут привести к существенному изменению сверхпроводящих параметров из-за изменения расстояний между сверхпроводящими плоскостями и диэлектрическими блоками и/или за счет перераспределения заряда между ними.^{41–45} В силу указанных причин учет геометрических факторов представляется весьма важным. Можно выделить следующие типы замещений, оказывающих влияние на свойства ВТСП-фаз, а также на фазовые соотношения в ВТСП-системах: варьирование РЗЭ (R) в системах R—Ba—Cu—O , замещение Bi/Pb для висмутсодержащих ВТСП, замещения Hg/Pb , Hg/Re , Ba/Sr в ртутьсодержащих ВТСП,^{36,46,47} замещения щелочноземельных катионов в двойных и тройных купратах, фторирование фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x-y}\text{F}_y$ (см.⁴⁸).

Простейший способ оценки стабильности оксидных сверхпроводников основан на известном критерии толерантности Гольдшмидта, согласно которому перовскитоподобная структура ACuO_3 устойчива,² если $0.8 < t < 1$, где

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{\text{Cu}} + r_O)},$$

r — ионные радиусы элементов, составляющих кристаллическую решетку. Использование различных РЗЭ представляет собой наиболее яркий пример и практически важный прием химического модифицирования ВТСП, поскольку радиус близких по своим химическим свойствам катионов R^{3+} плавно уменьшается в силу эффекта лантанидного сжатия. Наряду с различиями в магнитных моментах ионов R^{3+} , энергиях их стабилизации кристаллическим полем лигандов и возможных степенях окисления (+4, +3 или +2), указанный геометрический фактор обеспечивает дополнительную степень свободы при синтезе сверхпроводящих фаз.

К настоящему времени синтезированы практически все редкоземельные аналоги $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ путем изоморфного замещения иттрия.^{7,12,18,22} Как отмечалось выше, элементарную ячейку фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ можно приблизительно представить в виде трех перовскитоподобных блоков, содержащих в центре ионы бария или иттрия (см. рис. 2). В фазах типа $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ действуют два противоположных эффекта⁴⁹ — стабилизация структуры по отношению к простым оксидам за счет координации ионов бария с образованием полиэдров BaO_{10} и дестабилизация за счет образования полиэдров RO_8 , CuO_4 и CuO_5 . Малый ионный радиус R^{3+} «тяжелых» РЗЭ и иттрия приводит к «отталкиванию» ионов кислорода в полиэдре меньшего размера (RO_8) и к возникновению стерических затруднений. При изоморфном изовалентном замещении иона иттрия на его редкоземельные аналоги эффект дестабилизации структуры практически отсутствует для легких РЗЭ с наибольшими ионными радиусами (Nd—Gd).

Вторым фактором, от которого зависит стабильность ВТСП-фаз со структурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, является содержание

в них кислорода, влияющее на концентрацию дырочных носителей заряда в сверхпроводящих плоскостях CuO_2 и среднюю длину связи $\text{Cu}-\text{O}$. Интересно, что оценки как нижней, так и верхней границ термической стабильности рассматриваемых фаз^{50, 51} свидетельствуют о большей устойчивости тетрагональных несверхпроводящих модификаций ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) по сравнению со сверхпроводящими ромбическими фазами, содержащими больше кислорода ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) и «дырок». Дополнительным подтверждением высказанной гипотезы является уменьшение термической стабильности твердых растворов с замещением части бария в структуре на катионы РЗЭ, в которых средняя степень окисления меди возрастает симбатно увеличению степени гетеровалентного замещения.

При анализе геометрической стабильности висмутсодержащих сверхпроводящих купратов (см. рис. 2, *b*) также следует учитывать два названных выше фактора дестабилизации структуры.⁵² В указанных системах практически все важнейшие фазы представляют собой соединения переменного состава по всем входящим в их состав компонентам. Так, по данным различных авторов^{53–55} сверхпроводящая фаза типа $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ (фаза 2212) содержит избыток висмута и дефицит $\text{Ca} + \text{Sr}$, причем «идеальный» состав $2:2:1:2$, возможно, не является однофазным. Причинами существования столь широкой области гомогенности могут служить:⁵³ во-первых, изоморфное замещение ионов стронция на ионы кальция⁵⁶ и, в меньшей мере, частичное гетеровалентное замещение ионов висмута на ионы стронция и кальция; во-вторых, образование структур срастания с вышними и низшими гомологами, содержащими различное количество кальция и меди; в-третьих, обмен между кристаллографическими позициями висмута и меди из-за дефектов упаковки слоистой структуры. По сравнению с фазами $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, в которых диэлектрический «барьерный» блок по геометрическим критериям вполне устойчив, диэлектрические блоки Bi_2O_2 в рассматриваемых фазах могут дополнительно дестабилизировать структуру.

В работе⁵² предложена формула, позволяющая оценить относительную стабилизацию висмутсодержащих ВТСП с избыточным содержанием кислорода, а также ионов свинца, замещающих в структуре ионы висмута

$$\frac{t}{t_0} = 1 + \left(\frac{\alpha}{y_0} + \frac{2\gamma}{nz_0} \right) \delta + \left(\frac{\beta}{y_0} + \frac{\gamma}{nz_0} \right) x.$$

Здесь t — параметр, входящий в критерий геометрической стабильности для висмутсодержащей ВТСП-фазы, легированной свинцом и содержащей избыток кислорода; t_0 — аналогичный параметр для «чистой» висмутсодержащей ВТСП-фазы; α , β , γ — константы; n — число сверхпроводящих плоскостей CuO_2 ; δ — количество избыточного кислорода; x — степень замещения висмута свинцом.

Было предположено, что длина «плоскостной» связи $\text{Bi}-\text{O}$ определяется соотношением

$$y = y_0 + \alpha\delta + \beta x,$$

а длина связи $\text{Cu}-\text{O}(2)$ — соотношением

$$z = z_0 - \gamma h,$$

где h — концентрация «дырок». Согласно расчетам, наибольшей стабилизации сверхпроводящей структуры фазы 2212 (особенно при большом значении n , т.е. для высших членов гомологического ряда) можно добиться, как и в случае 123-фаз, путем снятия внутренних напряжений структуры при легировании оксидной матрицы катионами с большими ионными радиусами (в данном случае ионами свинца в блоке Bi_2O_2).

Возможной причиной рекордно высоких температур перехода в сверхпроводящее состояние ртутьсодержащих ВТСП является идеальное, практически планарное, строение

слоев CuO_2 .^{35, 36} Поэтому геометрические факторы могут непосредственно влиять на фундаментальные сверхпроводящие характеристики системы. Схематически структура фаз $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ может быть представлена в виде последовательности слоев, чередующихся вдоль оси c кристалла $(\text{HgO}_8)(\text{BaO})(\text{CuO}_2) \cdot [(\text{Ca})(\text{CuO}_2)]_{n-1}(\text{BaO}) \cdot (\text{HgO}_8)$.³⁶ Эти соединения имеют тетрагональные примитивные ячейки, в которых параметр c возрастает с увеличением толщины n перовскитного фрагмента: $c(\text{\AA}) = 9.5 + 3.2(n-1)$.

Координация атомов меди в слоях CuO_2 при возрастании толщины перовскитного фрагмента меняется от октаэдрической в структуре Hg1201 до тетрагонально-пирамидальной в Hg1212 и затем до квадратной и тетрагонально-пирамидальной в Hg1223, причем октаэдры и тетрагональные пирамиды сильно вытянуты вдоль оси c из-за эффекта Яна–Теллера. Длинные связи $\text{Cu}-\text{O}$ атома меди с аксиальным атомом кислорода и соответственно очень слабое взаимодействие между этими атомами в координационных полиэдрах меди являются характерной особенностью строения ртутьсодержащих ВТСП. В то же время последовательное увеличение толщины перовскитных фрагментов за счет внедрения дополнительных блоков CaCuO_2 вызывает сжатие межатомных планарных расстояний $\text{Cu}-\text{O}$ в структурах более высоких гомологов, что может быть интерпретировано как анизотропное «химическое» сжатие. Подобное сжатие приводит к искажению слоев CuO_2 при возрастании n и нарушению их планарности, вследствие чего температуры перехода в сверхпроводящее состояние у самых старших гомологов падают. Этот эффект анизотропного химического давления в несколько раз более сильный, чем эффект, вызванный внешним изотропным давлением.⁵⁷ Поэтому можно предположить, что наиболее перспективным направлением модифицирования структуры для достижения более высоких T_c будет не простое изовалентное замещение катионов, вызывающее изотропное сжатие структуры, а использование нетрадиционных методов химического синтеза, например послойного эпитаксиального напыления тонких пленок на подложки со специально подобранными параметрами. Использование таких подложек может вызвать анизотропную деформацию кристаллической решетки ВТСП-фазы.⁵⁸

Одним из факторов, сужающих поиск новых сверхпроводящих материалов, является ограниченный выбор катионов, которые вместе с атомами меди и кислорода входят в состав ВТСП-фаз. Это обстоятельство связано с необходимостью соблюдения условий соответствия межатомных расстояний и электронейтральности. Возможность изменения состава анионной подрешетки существенно расширяет область поиска; в работе⁴⁸ это успешно продемонстрировано на примере анионов F^- с кристаллохимическими характеристиками, близкими к характеристикам ионов O^{2-} . При внедрении фтора в структуру несверхпроводящего оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ происходит окисление с образованием фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$, имеющей $T_c = 94 \text{ K}$. При этом часть атомов меди в структуре имеет октаэдрическое окружение, состоящее из четырех атомов фтора и двух аксиальных атомов кислорода. В подобной структуре симметрия ВТСП-фазы после окисления остается тетрагональной из-за отсутствия упорядочения анионов и вакансий кислорода в плоскости CuO_2 диэлектрического «барьерного» перовскитоподобного блока. Помимо увеличения координационного числа атомов меди происходит сильное ян-теллеровское искажение октаэдров $\text{Cu}(\text{O},\text{F})_6$, в силу чего у фторированной фазы параметр c ($12.8-13.2 \text{ \AA}$) заметно больше, чем у ее оксидного аналога (11.8 \AA).

Геометрические факторы оказывают влияние и на стабильность важнейших несверхпроводящих фаз в рассматриваемых системах, в частности, бинарных и тройных редкоземельных и щелочноземельных купратов.^{59–64} Так, для РЗЭ

группы иттрия характерно образование «голубых» фаз типа $Y_2Cu_2O_5$ (фаза 202), в то время как для «легких» РЗЭ с большим ионным радиусом — образование фазы типа La_2CuO_4 (фаза 201).⁵⁹ «Зеленые» фазы R_2BaCuO_5 с каркасной структурой, полученные практически для всех РЗЭ, устойчивы на воздухе вплоть до температур 1250°C.^{8, 17, 59, 61} В то же время для наиболее «легких» РЗЭ с большим ионным радиусом характерны «422-фазы» состава $R_{4-2x}Ba_{2+2x} \cdot Cu_{2-x}O_{10-2x}$ ($R = La, Nd$), что связано с образованием твердых растворов (для $R = La$: $0.15 \leq x \leq 0.25$; для $R = Nd$: $0 \leq x \leq 0.1$).^{59, 61} Последние имеют коричневый цвет, а не зеленый, характерный для фазы Y_2BaCuO_5 .

Изменение ионного радиуса щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca), двойные купраты которых играют особую роль в ВТСП-системах, также приводит к существенным изменениям фазовых диаграмм.^{60, 61, 63} В богатой медью области системы BaO–CuO предполагают существование двух купратов с отношением Ba:Cu = 2:3 и 3:5 (см. П.1).[†] Эти купраты, как и $BaCuO_2$, могут формально рассматриваться как соединения, принадлежащие системе BaO–CuO–«Cu₂O₃», поскольку обладают достаточно широкой областью гомогенности по кислороду (см. П.2). При повышении температуры, а также при понижении p_{O_2} купраты $Ba_2Cu_3O_5$ и $Ba_3Cu_5O_8$ распадаются с выделением CuO и образованием $BaCuO_2$, устойчивого на воздухе до ~1015°C (при этой температуре происходит его плавление с выделением кислорода).

В богатой барием области системы BaO–CuO выделяют купрат бария состава Ba_2CuO_3 , который при высоких p_{O_2} термически устойчив. Единственной фазой, стабильной при пониженных парциальных давлениях кислорода и/или при высоких температурах, является $BaCu_2O_2$, содержащий одновалентную медь. Фазовые взаимоотношения в системе Ca–Cu–O имеют ряд особенностей по сравнению с системами Sr–Cu–O и Ba–Cu–O, что, видимо, связано с невозможностью стабилизировать Cu^I и Cu^{III} ионом кальция, имеющим наименьший среди щелочноземельных катионов ионный радиус.^{22, 23, 61} В системе Sr–Ca–Cu–O не обнаружено стехиометрических четырехкомпонентных соединений, а стабильность твердых растворов смешанных купратов стронция и кальция, как и в системе Ba–Cu–O, определяется температурой и парциальным давлением кислорода. При высоких p_{O_2} и средних температурах стабилен купрат $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41+\delta}$. По мере повышения температуры и/или понижения p_{O_2} последовательно образуются купратные фазы состава $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ (1:1), $Sr_{2-x}Ca_xCuO_3$ (2:1) и куприт $Sr_{1-x}Ca_xCu_2O_{2+\delta}$ (1:2).

Вероятно, наиболее ярким примером изменения фазовых соотношений под влиянием геометрических факторов являются системы R–Ba–Cu–O. Квазитройные изотермические сечения фазовых диаграмм этих систем делятся в субсолидусной области на три основных типа.⁶² Простейший из них (рис. 5,а) характеризуется наличием «точечной фазы» $RBa_2Cu_3O_z$, образуемой «тяжелыми» РЗЭ подгруппы иттрия с наименьшими ионными радиусами (Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu); для Yb и Lu фазовые отношения могут иметь ряд особенностей в связи с нестабильностью фаз 123.⁶³ Для «легких» РЗЭ с большими ионными радиусами (La, Nd, Sm, Eu, Gd) характерны образование твердых растворов типа $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ (рис. 5,б), а также изменение состава несверхпроводящих (вторичных) фаз, играющих существенную роль в процессах перитектического плавления и кристаллизации, и равновесных триангуляций в зависимости от ионного радиуса и природы РЗЭ. В системе Pr–Ba–Cu–O реализуется третий тип фазовых соотношений (рис. 5,с),

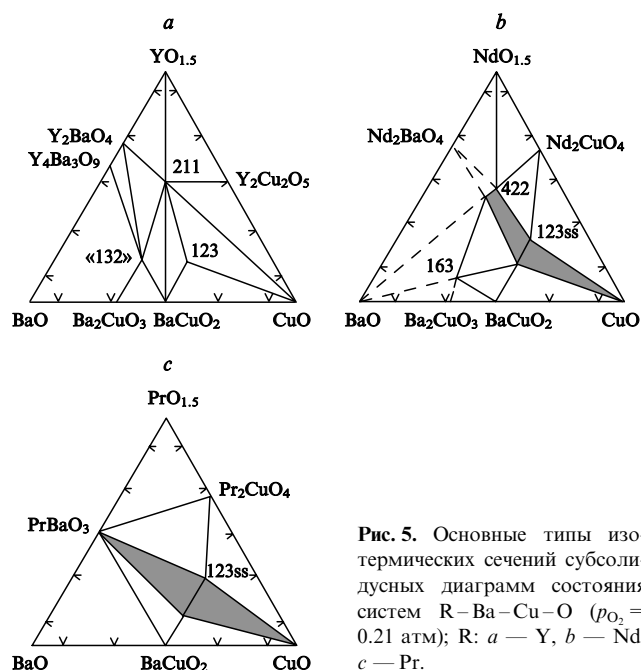


Рис. 5. Основные типы изотермических сечений субсолидусных диаграмм состояния систем R–Ba–Cu–O ($p_{O_2} = 0.21$ атм); R: а — Y, б — Nd, с — Pr.

отличающийся от двух предыдущих отсутствием фазы типа 211/422.^{61–63} Фаза Pr_{123ss} в богатой празеодимом и барием области находится в равновесии с фазой типа $PrBaO_3$, содержащей Pr(IV). В системах с РЗЭ с наиболее характерной степенью окисления +4 (Ce, Tb) соединение стехиометрического состава 1:2:3 не образуется.⁶¹

Системы Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O, Tl–Ba(Sr)–Ca–Cu–O, Hg(Re,Pb)–Ba(Sr)–Ca–Cu–O являются пяти-семикомпонентными, поэтому их фазовые диаграммы исключительно сложны.^{53, 61, 64–69} Обычно для этих систем рассматривают лишь области стабильности ВТСП-фазы, наиболее важные квазидвухкомпонентные политеермические или квазитрехкомпонентные изотермические сечения (рис. 6), или проводят анализ фазовых соотношений с помощью соответствующих компьютерных программ.⁶⁴

Фазовые диаграммы систем Tl–Ba–Ca–Cu–O и Hg–Ba–Ca–Cu–O (рис. 7) существенно зависят не только от парциального давления кислорода, что типично для всех ВТСП-систем, но и от общего давления ($p_{общ}$), определяющего парциальное давление летучего металлического компонента (ртути или таллия).^{67, 68} В силу этого стандартные методы получения таллиевых ВТСП включают спекание «в засыпке», обеспечивающее газовую атмосферу, обогащенную соединениями таллия. Ртутные же сверхпроводники обычно получают в ампулах^{35, 36, 65} при повышенном внешнем давлении^{36, 57} или в автоклаве с высоким давлением инертной газовой атмосферы (аргон, азот).⁶⁸ При этом имеются сообщения,³⁶ что и эти методы не устраняют образование ртутьдефицитных ВТСП-фаз, в которых часть позиций ртути вакантна.⁶⁶

Легучесть металлических компонентов еще более усложняет проблему стабилизации структурно сложных фаз. Так, если легирование оксидами свинца фаз системы Bi–Sr–Ca–Cu–O можно рассматривать лишь как удобный прием улучшения динамики формирования высших гомологов металлооксидных сверхпроводников,^{53, 69} то поиск возможностей стабилизации структуры ртутьсодержащих ВТСП (например, за счет легирования соединениями рения,^{36, 68} свинца и/или стронция^{46, 47, 65}) является первоочередной задачей.

[†] Буквой П обозначено Приложение. В Приложении приведены результаты работ, которые опубликованы, когда текст данного обзора был уже написан, или которые будут опубликованы в ближайшее время.

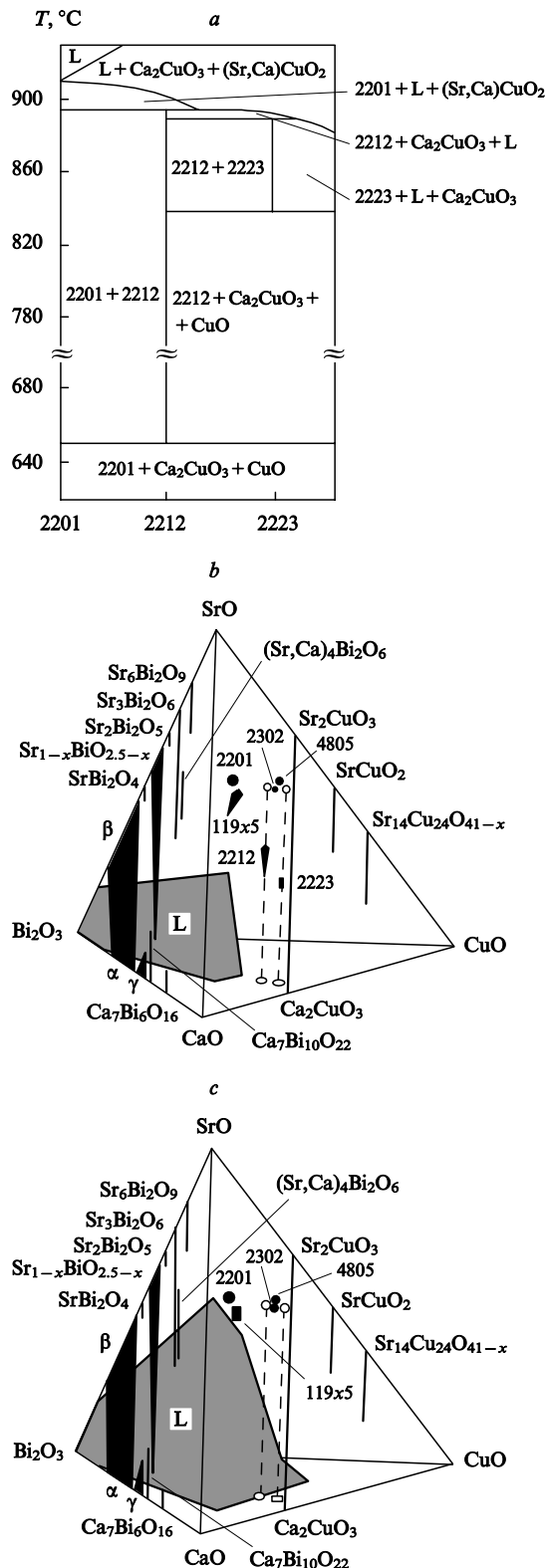


Рис. 6. Варианты фазовых диаграмм системы Bi–Sr–Ca–Cu–O ($p_{O_2} = 0.21$ атм).

a — политемперическое сечение $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$; фазовые соотношения в квазичетырехкомпонентной системе Bi_2O_3 – CaO – SrO – CuO при 850 (*b*) и 910°С (*c*).

6. Проблема низкотемпературного распада

В ранних работах метастабильность сверхпроводящих фаз рассматривалась как условие существования высокотемпе-

ратурной сверхпроводимости,^{1,2} хотя современные исследования этого не подтверждают. Тем не менее проблема химической метастабильности ВТСП-фаз остается актуальной и с практической точки зрения может иметь как негативные, так и позитивные последствия. Это связано с анализом эволюции состояний твердого раствора, пересыщенного в данных условиях по одному или нескольким из составляющих его компонентов.

Фазовые соотношения в системах с «легкими» РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) значительно осложнены, так как образуются твердые растворы $\text{LR}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$; отмечены также трудности при синтезе фаз некоторых РЗЭ (La, Nd, Sm) строго стехиометрического состава 123.^{7,8,70–79} В работе⁷⁵ показано, что область существования твердых растворов $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ сужается при понижении температуры вблизи состава $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, а данные работ^{63,76,78–81} свидетельствуют о сужении области растворов вблизи состава $\text{Nd}_2\text{BaCu}_3\text{O}_z$.⁸² В любом случае в области субсолидных равновесий система становится термодинамически нестабильной по отношению к твердофазному распаду (см. П.3).

Интерес к проблеме распада вызван, в первую очередь, тем, что в зависимости от состояния метастабильного твердого раствора $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ происходит существенное изменение его сверхпроводящих характеристик. Важное значение имеет также степень неомогенности такого твердого раствора, зависящая от условий его получения и последующей термообработки. Так, для твердого раствора, гомогенного на уровне элементарной ячейки, с увеличением параметра x можно ожидать разупорядочения подрешетки кислорода в базальной плоскости, вызванного присутствием дополнительных количеств РЗЭ,^{7,8,76,83–90} и понижения T_c ; для твердого раствора, распадающегося при термообработке на гетерогенную смесь частиц различного состава, будет детектироваться механическая смесь фаз с индивидуальными характеристиками; наноккомпозит, в котором химическая неомогенность существует на уровне, сопоставимом с размером десятков элементарных ячеек, может обладать достаточно высокими значениями T_c и нелинейной полевой зависимостью сверхпроводящих свойств (см. рис. 4).

В ряде работ (см., например,⁷⁶) отмечается возможность макроскопической сегрегации фаз в атмосфере с повышенным парциальным давлением кислорода в результате распада пересыщенного твердого раствора с выделением купрата бария. В то же время специфическое поведение монокристаллов при их термической обработке,⁸ вероятнее всего, обусловлено принципиально иным механизмом, проявляющимся, в частности, в образовании квазипериодической твидовой структуры и волнообразных пространственных модуляций соотношения элементов, входящих в монокристалл. Например, отношение Ba:Nd в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ изменяется в пределах от 2.0 до 0.7 (рис. 8). Предполагают,⁸ что одним из вероятных объяснений таких изменений может быть спиноподобный распад твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, т.е. его неустойчивость по отношению к малым флуктуациям x , ведущим к расслаиванию и формированию в конечном итоге когерентных областей со значительно различающимся химическим составом. Понижение температуры приводит к увеличению движущей силы распада, однако скорость последнего может быть низкой из-за крайне медленной диффузии компонентов (экспериментальный максимум скорости процесса находится при $\sim 500^\circ\text{C}$, см. также П.3). Возможность спиноподобного распада была предположена на основе экспериментальных данных для образцов, полученных зонной плавкой,⁹¹ на крупнокристаллической керамике,^{70,92} а также постулирована (на основе данных равновесных фазовых диаграмм⁸⁰) для модели регулярного раствора с существенно положительным энергетическим параметром взаимодействия компонентов (~ 40 кДж·моль^{–1}).

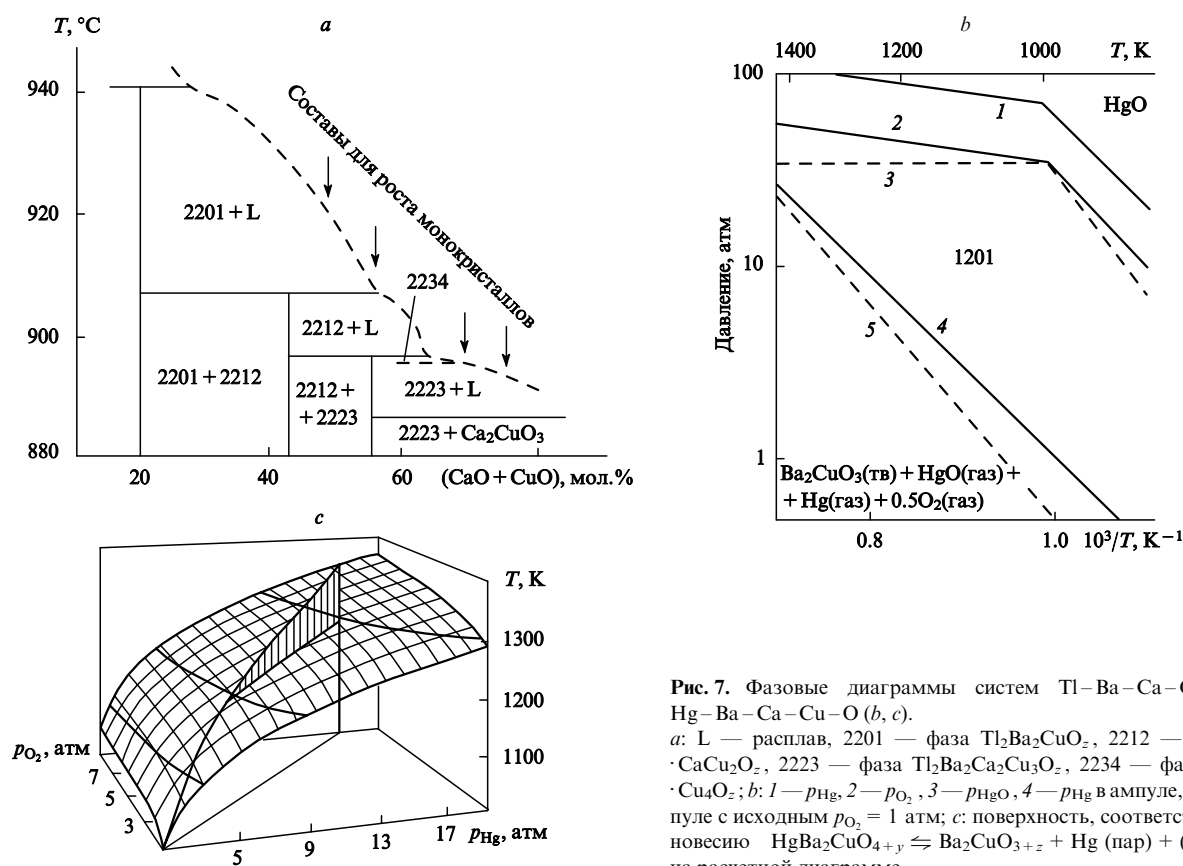


Рис. 7. Фазовые диаграммы систем Tl–Ba–Ca–Cu–O (a) и Hg–Ba–Ca–Cu–O (b, c).
 a: L — расплав, 2201 — фаза $Tl_2Ba_2CuO_z$, 2212 — фаза $Tl_2Ba_2 \cdot CaCu_2O_z$, 2223 — фаза $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$, 2234 — фаза $Tl_2Ba_2Ca_3 \cdot Cu_4O_z$; b: 1 — p_{Hg} , 2 — p_{O_2} , 3 — p_{HgO} , 4 — p_{Hg} в ампуле, 5 — p_{Hg} в ампуле с исходным $p_{O_2} = 1$ атм; c: поверхность, соответствующая равновесию $HgBa_2CuO_{4+y} \rightleftharpoons Ba_2CuO_{3+z} + Hg(пар) + (1-y-z)/2 O_2$ на расчетной диаграмме.

Расслоение твердого раствора $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ со структурной точки зрения можно представить как локальное изменение заселенностей позиций бария в структуре $NdBa_2Cu_3O_z$, происходящее с упорядочением ионов Nd^{3+} и Ba^{2+} в слое BaO. Макроскопически картина этого явления может быть рассмотрена на основе данных работ^{76, 78, 89, 90}, посвященных исследованию структуры и свойств твердого раствора $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с различными степенями замещения x . Это замещение имеет две особенности. Во-первых,

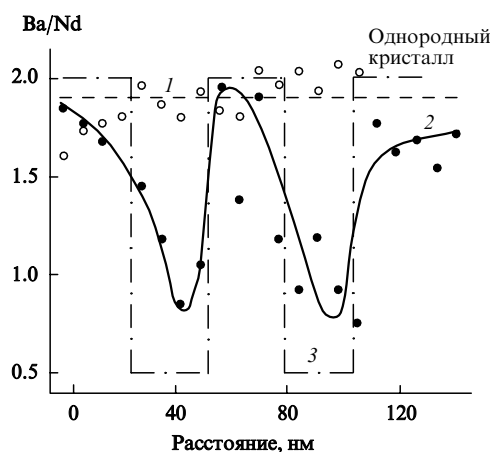


Рис. 8. Квазипериодические нанофлуктуации состава монокристаллов $NdBa_2Cu_3O_z$ после низкотемпературной обработки при $p_{O_2} = 1$ атм. Матрицы кристалла без нанофлуктуаций (1) и с нанофлуктуациями состава (2); 3 — колебания состава, которые должны были возникнуть при образовании фазовых границ между частицами продуктов распада и кристаллической матрицей, в которой они присутствуют.

оно носит гетеровалентный характер ($Nd^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$, перераспределение «дырок» в структуре), а во-вторых, приводит к замещению большего по размеру иона бария (1.35 Å) на меньший ион неодима (1.11 Å, внутреннее «химическое давление»).

При образовании $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ энтропия смешения идеального раствора на основе фазы $NdBa_2Cu_3O_z$ и гипотетического соединения « $NdNd_2Cu_3O_z$ » должна иметь максимум при составе $NdBaNdCu_3O_z$ (фаза Nd213) (рис. 9), поэтому образование непрерывного ряда твердых растворов $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ со статистическим распределением ионов Nd^{3+} и Ba^{2+} в позициях бария наиболее выгодно с точки зрения энтропийного фактора вплоть до $x = 1$. В то же время термическая стабильность таких твердых растворов уменьшается с увеличением степени замещения x , т.е. сжатие структуры может приводить к уменьшению энергии образования кристаллической решетки из-за возникающих внутренних стерических затруднений.^{76–81} В силу этого образование растворов с $x < 1$ определяется преобладанием энтропийного и негативным вкладом энергетического факторов; образование растворов с $x > 1$ невыгодно как энергетически, так и из-за падения вклада энтропии смешения.

При подобном подходе растворы с $x = 1$ можно рассматривать как «границу» между реально существующими и гипотетическими твердыми растворами. Если вклады энтропийного и энергетического факторов близки, то при $x \approx 1$ может произойти искажение (гофрировка) планарных фрагментов структуры, что приведет к новому типу упорядочения атомов и понижению симметрии структуры.^{78, 89, 90} Несмотря на частичное уменьшение энтропии системы в результате такого перехода, возможен дополнительный выигрыш в свободной энергии — за счет увеличения энергии образования решетки при частичной релаксации внутренних напряжений, обусловленных химическим давлением. Таким образом, внутри области гомогенности твердых растворов $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ могут наблюдаться различные типы упор-

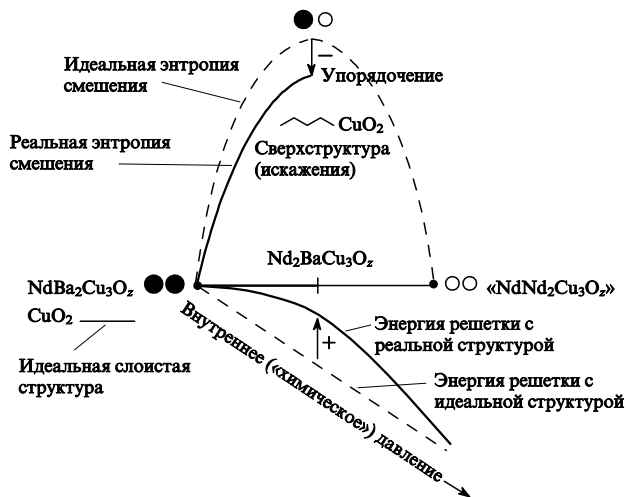


Рис. 9. Влияние химического давления на изменение структуры твердых растворов состава $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$.

ядочения катионов, которое связано и с изменениями, происходящими в подрешетке кислорода.

На рис. 10 представлены результаты исследования твердых растворов $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с $0 \leq x \leq 0.9$ методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).^{89,90} Область изменения x условно можно разделить на три интервала: $0 \leq x \leq 0.3$, $0.3 < x \leq 0.6$, $0.6 < x \leq 0.9$.⁷⁶ Образцы с x , изменяющимся в пределах первого интервала, характеризуются тетрагональной или ромбической решеткой; параметры a и $c/3$ ($a < c/3$) элементарной ячейки закономерно уменьшаются вследствие замещения ионов Ba^{2+} ионами Nd^{3+} с большим радиусом. Элементарная ячейка тетрагональной фазы твердого раствора ($a = c/3$) с x , изменяющимся в пределах второго интервала, характеризуется «изотропным» сжатием элементарной ячейки при увеличении x . Для составов со значениями x в пределах третьего интервала наблюдается ромбическое искажение элементарной ячейки, сохраняющееся даже в высокотемпературной области.^{81,89}

Структурными исследованиями^{76,78,89,90} установлено, что фазы 123 и 213[‡] характеризуются различным упорядочением катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} : в первой фазе наблюдается «вертикальное» упорядочение с образованием однородных слоев катионов (рис. 11), а во второй — «горизонтальное» сверхструктурное упорядочение ионов бария и ионов неодима, замещающих ионы бария. Возникновение структуры, состоящей из чередующихся цепочек ионов бария и цепочек ионов неодима в позициях бария, предопределяет упорядочение ионов кислорода. В высокотемпературной ромбической модификации фазы 213 одна из позиций кислорода вдоль самой короткой оси (b) заполнена лишь частично. В идеальной окисленной структуре в бывшем блоке (BaO) могли бы формироваться упорядоченные ряды пирамид CuO_5 , однако реальная низкотемпературная ромбическая модификация фазы 213 имеет более сложное сверхструктурное упорядочение. При этом температурная зависимость содержания кислорода имеет явно выраженную сигмоидную форму, по-видимому, отражающую этот структурный переход ($700 - 720^\circ\text{C}$ на воздухе⁸⁹) (см. П.4).

Твердый раствор промежуточных составов ($0.3 < x < 0.6$, фаза 336) представляет собой тетрагональную фазу, в которой, в отличие от фазы 123, нарушен строгий порядок «вертикального упорядочения», и часть

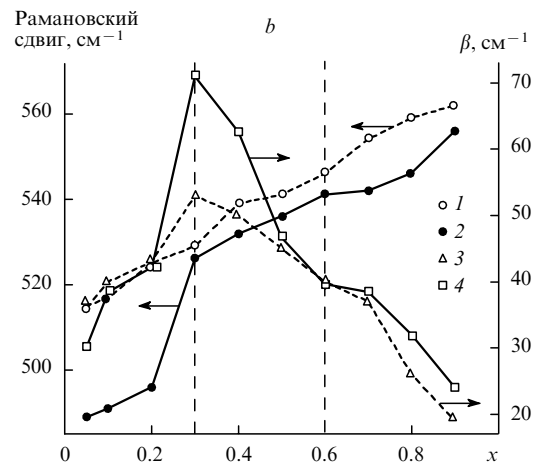
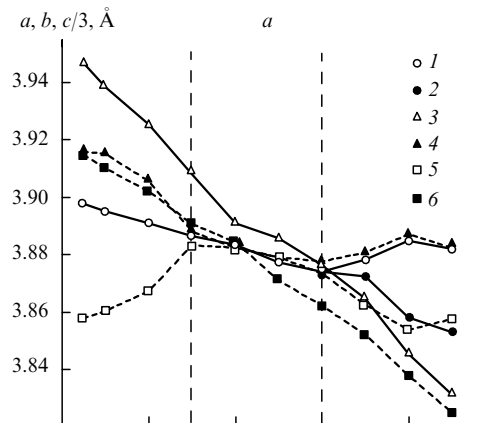


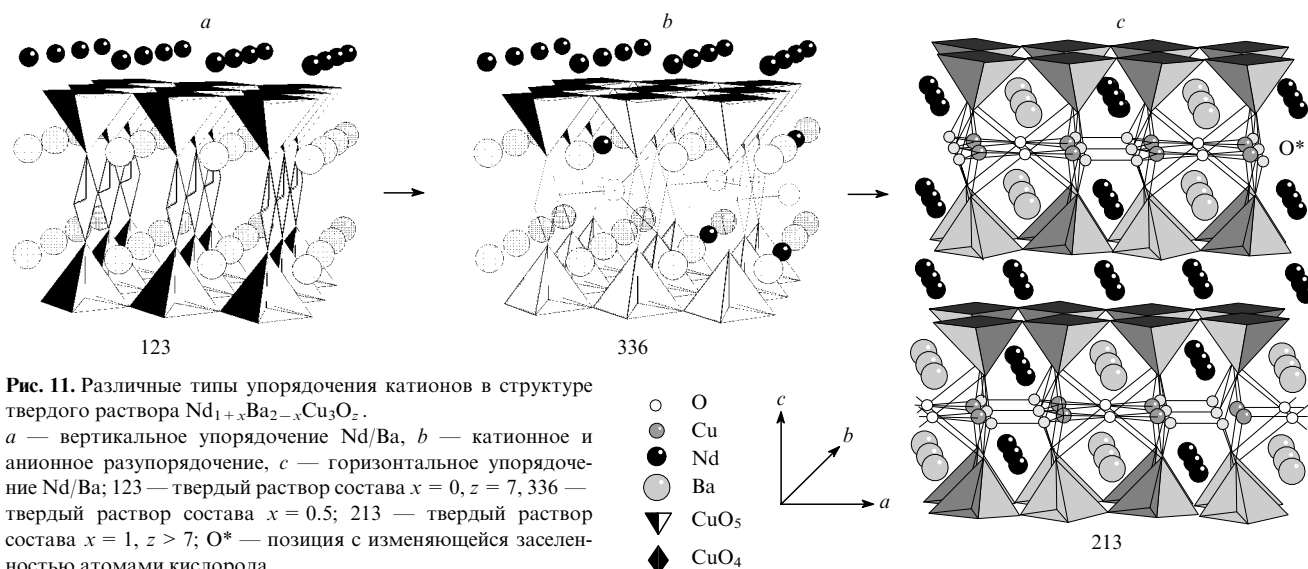
Рис. 10. Результаты исследования твердых растворов состава $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с помощью рентгеновской дифракции (a) и спектроскопии комбинационного рассеяния (b).

a: параметры элементарной ячейки: 1, 4 — a , 5 — b , 6 — $c/3$, 1–3 — закалка, 4–6 — окисление; b: 1, 2 — рамановский сдвиг, 3, 4 — уширение линий колебаний апикального атома кислорода (β), 1, 3 — окисление, 2, 4 — закалка.

дополнительных ионов неодима находится в позициях бария. В то же время, в отличие от фазы 213, в фазе 336 еще не происходит «горизонтального» упорядочения катионов в позициях бария, вследствие чего катионная подрешетка разупорядочена.^{84–90} Разупорядоченности подрешетки кислорода отвечает максимум на кривой зависимости уширений линий колебания апикального атома кислорода в спектрах КР от состава твердого раствора (см. рис. 10).⁹⁰ Следует отметить, что подобные изменения структуры приводят к изменению распределения дырок,^{84,87} которое сохраняется и для большей степени замещения в твердых растворах, при этом концентрация дырочных носителей заряда в сверхпроводящих плоскостях CuO_2 падает (средний, «коллективный» заряд плоскости уменьшается), в то время как средняя степень окисления меди в плоскости CuO_x диэлектрического блока (Nd,Ba)O возрастает (см. П.5).

«Расслоение» ВТСП-фаз — достаточно частое явление, которое необходимо учитывать при анализе фазовых соотношений во всех рассматриваемых системах. Так, спиновое разделение было постулировано⁹³ как причина микро-неоднородности распределения кислорода в фазе Y123. При получении обогащенной свинцом висмутсодержащей фазы 2212 было отмечено,⁹⁴ что низкотемпературный отжиг однофазного твердого раствора $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ приводит к твердофазному распаду с образованием ламелярной наноструктуры с перемежающимися участками, соответственно

‡ На фазовой диаграмме они располагаются на противоположных участках области существования твердых растворов.



обогащенными и обедненными свинцом. Из-за низкой скорости диффузии катионов и необходимости преодоления энергетического барьера, связанного с формированием границы раздела твердых фаз и упругой деформацией матрицы, для фаз с различными мольным объемом и кристаллическими структурами подобный распад должен быть исключительно медленным.^{8, 75, 82} В соответствии с правилом ступеней Оствальда частичное снятие пересыщения твердого раствора может происходить через промежуточные состояния, в которых вместо преодоления энергетического барьера образования зародышей новой фазы в матрице исходной фазы формируется когерентная или полуккогерентная межфазная граница раздела и из-за разницы в параметрах решеток твердых растворов различного состава возникают локальные упругие напряжения структуры.⁷⁵

Очевидно, что в этом случае необходимы исследования начальных стадий фазового распада («старения» пересыщенного твердого раствора) и построение так называемых ТТТ-диаграмм (Time Temperature Transformation) для различных исходных состояний твердого раствора (керамика (см. П.3), монокристаллы, пленки), как это было сделано при изучении многих сплавов, используемых в металлургии.⁸² Отметим, что твердофазный распад ВТСП может привести к значительному улучшению некоторых практически важных характеристик; в частности, он может быть использован для направленного создания микродефектов структуры, способных выступать в качестве эффективных центров пиннинга.^{7, 8, 94}

2. Фазовые соотношения в надсолидусной области

а. Использование правила фаз Гиббса

Экспериментальное исследование надсолидусных фазовых соотношений и создание реалистичных моделей фазовых диаграмм, удовлетворяющих правилу фаз Гиббса, необходимы для разработки эффективных методов получения ВТСП-материалов.^{8, 9, 53, 61, 64, 74, 75, 95}

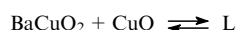
Для сложных купратных систем остро ощущается недостаток экспериментальных данных, которые позволили бы надежно рассчитать фазовые диаграммы. Экспериментальные фазовые диаграммы, особенно в надсолидусной области, часто представляют как «схематические» или «рабочие», поскольку нередко они не соответствуют правилу фаз Гиббса. Тем не менее можно выделить ряд основных и, безусловно, воспроизводимых характеристик (например,

температуры плавления, составы эвтектик), представляющих несомненный интерес.^{61, 95} Системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Nd}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ являются немногочисленными примерами достаточно хорошо исследованных ВТСП-систем, для которых предложены трехмерные^{78, 81, 96, 97} или многомерные⁶⁴ модели, описывающие фазовые соотношения.

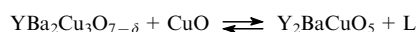
Изучению и описанию фазовой диаграммы базовой системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ с ВТСП-фазой Y123, характеризующейся очень узкой областью катионной гомогенности, посвящено много экспериментальных^{96–108} и обзорных^{13, 21, 22, 63, 100–102} работ. В одной из первых статей⁹⁶ в надсолидусной области этой системы были выделены ~11 инвариантных реакций с участием расплава (L). Например,



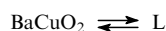
(тройная эвтектика при $\sim 890^\circ\text{C}$, состав жидкости $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} \simeq 1.0 : 32.5 : 66.5$),



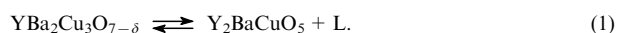
(двойная эвтектика при $\sim 910-920^\circ\text{C}$, $\sim 69-71$ мол.% CuO),



($\sim 940^\circ\text{C}$, состав жидкой фазы $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} \simeq 2.0 : 23.0 : 75.0$),



($\sim 1015^\circ\text{C}$), а также реакция перитектического распада при $1000-1015^\circ\text{C}$



Следует, однако, отметить, что температура перитектического распада (T_p) фазы Y123 значительно уменьшается при низких парциальных давлениях кислорода,^{8, 13, 100, 107} а при высоких давлениях кислорода (1–3000 атм) она повышается, при этом в системе изменяются фазовые соотношения.¹⁰⁸ В обоих случаях может также измениться и механизм распада фазы Y123. Поэтому упрощенное рассмотрение реакции (1) неправомерно. Реакция перитектического распада должна быть записана в виде



где S — «вторичные» твердые фазы, O_2 — газообразная фаза (кислород).

Таким образом, систему $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ следует рассматривать как четырехкомпонентную, для которой в точке перитектического распада $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в равновесии находятся четыре фазы: две твердые, одна жидкая и одна газо-

образная. Очевидно, что при подобном подходе парциальное давление кислорода в газовой фазе может быть зафиксировано ($p_{O_2} = \text{const}$). В этом случае может быть принято удобное при анализе многих ВТСП-систем допущение о том, что газовая фаза состоит из единственного компонента — кислорода, и поэтому общее давление $p_{\text{общ}} = p_{O_2}$ (это неправомерно, как отмечалось выше, в случае таллий- и ртутьсодержащих ВТСП). Следовательно, при $p_{\text{общ}} = p_{O_2} = \text{const}$ превращение (2) можно условно считать моновариантным. В действительности наблюдается определенная температура «плавления» (распада) фазы 123 при фиксированном парциальном давлении кислорода в газовой фазе, поскольку необходимо введение еще одного дополнительного условия — стехиометрии катионного состава, — а это накладывает ограничение на состав распадающейся твердой фазы.

Указанное предположение оправдано и в случае, если распад твердого раствора протекает по схеме ^{76–81}



Вблизи температур перитектического плавления твердый раствор замещения практически вырождается в стехиометрическую фазу Nd123 ($x \rightarrow 0$). Очевидно, что при фиксированных катионном составе распадающейся фазы (x) и парциальном давлении кислорода экспериментально определяемая температура перитектического распада должна иметь определенное значение.

Интерпретация фазовых равновесий в системах R–Ba–Cu–O (R = Nd, Sm) была бы неполной без учета данных работы ⁸¹, в которой предположено наличие пятифазного равновесия в области составов, наиболее обогащенных неодимом



Очевидно, при фиксированном значении p_{O_2} это равновесие является инвариантным (см. П.6).

На примере висмутсодержащих ВТСП-систем также можно убедиться в том, что необходимо учитывать все ограничения, накладываемые на систему, и понижающие число степеней свободы. Как и в случае $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, состав фаз, которые могут находиться в равновесии с ВТСП-фазой в точке перитектического распада, и соответствующие этому распаду температуры различаются в зависимости от стехиометрических соотношений катионов, составляющих ВТСП-фазу, а также от p_{O_2} в газовой фазе. Так, среди продуктов перитектического распада фазы Bi2212 ($\text{Bi}_{2+\delta}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_z$) обычно обнаруживают различные висмутаты ($\text{CF} = \text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_{3+n}\text{O}_{6+n}$), щелочноземельные купраты ($\text{AEC} = (\text{Sr,Ca})_n\text{Cu}_m\text{O}_z$) и расплав. Висмутсодержащие ВТСП обычно используются в виде лент в серебряной оболочке, поэтому на плавление и кристаллизацию висмутсодержащих композитов заметно влияет металлическое серебро, растворяющееся в расплаве вплоть до 4–5 ат.%. ^{23, 53, 54, 64} Таким образом, процесс перитектического распада в подобной системе может быть представлен равновесием шести фаз



С практической точки зрения важно, что с изменением парциального давления кислорода меняется не только состав, но и зависящая от него морфология частиц AEC и CF, сосуществующих с расплавом, ^{23, 54} а следовательно, и конечная микроструктура ВТСП-лент. Очевидно, что упрощенное рассмотрение процесса получения лент, например без учета влияния газовой атмосферы (O_2) или серебра, может привести к неудачам при разработке технологий получения висмутсодержащих ВТСП.

6. Поверхность ликвидуса

Реальная модель фазовой диаграммы системы в надсолидусной области строится на основании определения состава расплава и результатов анализа состава равновесных твердых фаз. Растворимость оксидов РЗЭ в купратных расплавах изучалась с использованием методов ДТА, растворения – экстракции, «последней капли», высокотемпературной микроскопии, закалочных экспериментов, экспериментов по жидкофазной эпитаксии и росту монокристаллов. ^{78–81, 109–116} К сожалению, сложность перитектических реакций, замедленная динамика установления истинного равновесия с газовой атмосферой, переохлаждение расплава, коррозия используемых тиглей и загрязнение расплава примесями делают в ряде случаев результаты метода ДТА недостаточно корректными. В работах ^{109, 111, 113, 114} использовали методику прямого отбора проб расплава при квазиравновесном нагреве и при охлаждении термостатированного расплава, что значительно повысило статистическую репрезентативность данных и их надежность.

В общем случае растворимость оксидов РЗЭ в расплаве становится выше при повышении температуры, парциального давления кислорода, при использовании РЗЭ с большим ионным радиусом, а также при большом содержании оксида меди. ^{109, 114} Тенденции изменения угла наклона кривой ликвидуса вблизи температуры распада при переходе к РЗЭ с большими ионными радиусами и при повышении p_{O_2} близки. С практической точки зрения интерес представляют растворимость оксидов РЗЭ и изменения углов наклона линий ликвидуса вблизи T_p , которые позволяют прогнозировать особенности кристаллизации в рассматриваемых системах. Так, содержание иттрия в расплаве при температуре перитектического распада фазы Y123 увеличивается с 0.4 ат.% при $p_{O_2} = 0.01$ атм (985°C) до 0.6 ат.% при $p_{O_2} = 0.21$ атм (1005°C) и до 0.7 ат.% в чистом кислороде (1030°C). Для сравнения отметим, что содержание неодима при $T_p = 1086^\circ\text{C}$ (0.21 атм O_2) в несколько раз выше (3 ат.%), для расплавов же с высоким содержанием оксида меди содержание неодима может на порядок отличаться от содержания иттрия ¹⁰⁹ (~7 ат.% Nd при 1065°C на воздухе для расплава Cu : Ba = 6 : 1).

Анализ кривых растворимости позволяет оценить ряд важных величин: энтальпию растворения твердой фазы (определяемую по углу наклона линии ликвидуса), ^{109, 113–115} температуру перитектического распада твердой фазы (по изгибу на кривой растворимости, поскольку энтальпия растворения различна для фаз 123 и 211), ^{113, 114} стандартную энергию Гиббса перитектической реакции (при определении пределов растворимости при различных p_{O_2}). ¹¹¹

На рис. 12 представлены зависимости растворимости оксидов РЗЭ от геометрической стабильности фаз R123, определяемой ионным радиусом РЗЭ. ^{8, 63, 81, 113, 114} Видно, что с увеличением ионного радиуса РЗЭ возрастают термическая стабильность фаз, характеризующая температурой перитектического распада; термодинамическая стабильность, связанная с энтальпией растворения твердой фазы в расплаве; способность расплава к существованию в пересыщенном состоянии, поскольку чем меньше наклон линии ликвидуса около температуры перитектического распада, тем выше пересыщение при заданном переохлаждении расплава и тем большее количество вещества способно перейти из расплава в кристаллическое состояние. Выше отмечалось, что указанные изменения объясняются стабилизацией решетки дефектного перовскита фаз 123 при вхождении в них ионов РЗЭ с большим ионным радиусом (за исключением празеодима, который имеет аномальное отклонение от общей зависимости).

Ключевым моментом, связанным с анализом состава жидкой фазы, является установление состава твердой фазы, находящейся в равновесии с данным расплавом. Очевидно,

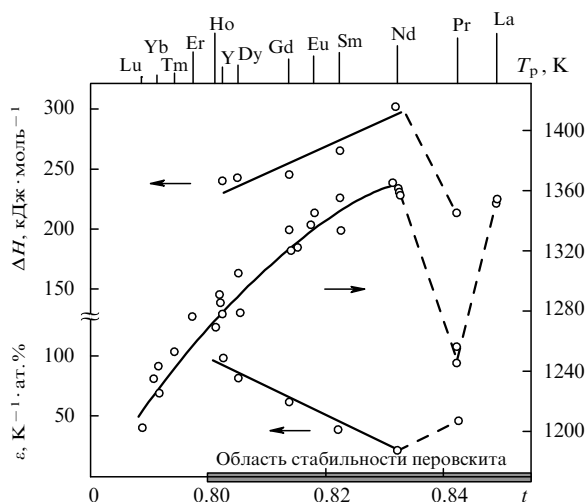


Рис. 12. Зависимости термической (T_p) и термодинамической (ΔH) устойчивостей фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от геометрической стабильности их кристаллической решетки (t) ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм).

ΔH — энтальпия растворения в расплаве состава $\text{BaO}:\text{CuO} = 3:5$; ε — наклон линии ликвидуса около T_p , характеризующий склонность к пересыщению; t — фактор толерантности Гольдшмидта, отражающий геометрическую стабильность решетки.

это дает принципиально важную возможность контроля структуры и свойств твердого раствора, непосредственно зависящих от степени замещения x . Действительно, для равновесия $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z + \text{L} + \text{O}_2$ в соответствии с правилом фаз число степеней свободы равно $4 - 3 + 2 = 3$. Поэтому при фиксированных температуре и парциальном давлении кислорода состав твердой фазы однозначно определяется составом расплава. На рис. 13 представлены зависимости, с помощью которых на основе равновесной фазовой диаграммы можно предсказать состав твердого раствора с максимальным замещением, кристаллизующегося из расплава заданного состава при фиксированных температуре и парциальном давлении кислорода.^{78–81}

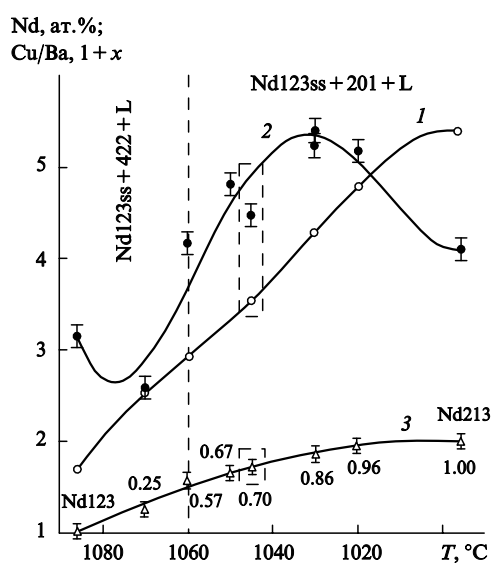


Рис. 13. Температурные зависимости отношения $\text{Cu}:\text{Ba}$ (1), содержания $\text{NdO}_{1.5}$ (2) в расплаве L и параметра $(1+x)$ (3) твердой фазы раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, находящегося в двухфазном равновесии $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z + \text{L}$ ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм). Числа на кривой 3 — значения параметра x .

Коэффициент распределения оксида неодима между твердым раствором и расплавом — наиболее чувствительный параметр рассматриваемого равновесия.^{80, 81} Максимум на кривой содержания оксида неодима в расплаве (см. рис. 13) возникает как результат влияния двух противоположных факторов — увеличения содержания неодима в расплаве при повышении температуры и одновременного понижения предела его растворимости при смещении состава расплава в область, обогащенную оксидом бария, где равновесным является более термически стабильный твердый раствор, обедненный неодимом. Рассматриваемая кривая фактически является проекцией пространственной траектории точки тройного равновесия $\text{Nd123ss} - 201 - \text{L}$ на плоскость температура–состав. Состав равновесного расплава существенно различен для обедненного и обогащенного неодимом твердых растворов, он смещается в область богатых медью составов ($\text{Cu}:\text{Ba} = 7:6 \approx 5:3$ для фазы 123 и $\text{Cu}:\text{Ba} = 16:3$ для фазы 213). Авторы работы⁷⁹ количественно оценили эффекты кривизны линии ликвидуса вблизи равновесного фазы 123 расплава и показали, что замещение $x \approx 0$ достигается при кристаллизации из расплавов, обогащенных оксидом бария, и при понижении температуры кристаллизации.

в. Особенности политемперических сечений

Квазибинарная система « $3\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ »– $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (рис. 14,а) является самой важной с технологической точки зрения, поскольку фигуративная точка состава 123 принадлежит данному сечению. Высокотемпературная сверхпроводящая фаза состава 123 может быть получена формально прямым взаимодействием фазы 422 и расплава состава $\text{Ba}:\text{Cu} = 3:5$. Подобный подход может значительно упростить рассмотрение превращений в данной системе. Исследование фазовых соотношений в окрестности фазы 123 показало, что двухфазная область сосуществования фазы Nd123 и жидкости находится в температурном интервале $970 - 1090^\circ\text{C}$ ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм).^{110–113}

Область твердых растворов на основе фазы 123 принадлежит другому важнейшему квазибинарному сечению BaCuO_2 –« $\text{Nd}_2\text{CuO}_4 + \text{CuO}$ » (рис. 14,б).^{63, 76, 78} Растворам с минимальной (S_1) и максимальной (S_2) степенями замещения соответствуют инвариантные превращения с участием жидкой фазы (MS_1 , $\sim 1000^\circ\text{C}$, $M'S_2$, 990°C), при которых наиболее вероятен синтез составов S_1 и S_2 . Однако если реакция с фазой 213 достаточно хорошо изучена,^{78, 81} то из-за большого наклона линии солидуса вблизи точки (S_1) количественное исследование равновесий с фазой 123 затруднено.^{75, 79} Следует отметить, что появление жидкости в данном сечении при повышении температуры вблизи фазы 123 объясняется распространением поля расплава по направлению к фазе BaCuO_2 . Согласно данным работ^{78–81}, при повышении температуры состав расплава, равновесного с фазами 123 и 422, сдвигается в сторону от точки, соответствующей купрату бария, из-за расширения двухфазного поля $422 + \text{L}$. Максимальная температура перитектического распада самой фазы 123 (S , $\sim 1085^\circ\text{C}$) при этом достигается для составов, частично смещенных в сторону от идеальной фазы 123 (частичное замещение бария на неодим). В некоторых работах этот факт ошибочно игнорируется.

Состав твердого раствора, обладающего максимальной T_p возвращается практически полностью к составу 123 только при значительном понижении парциального давления кислорода.⁷⁵ Так, в атмосфере кислорода максимальную величину T_p имеет раствор с $x \approx 0.1$, на воздухе — раствор с $x = 0.05$, а при $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм достигается значение $x \approx 0.0$. Выше максимальной температуры перитектического распада в системе отсутствует твердый раствор на основе фазы 123 (поле $422 + \text{L}$). Ниже этой температуры область твердого раствора «зажата» слева и справа трехфазным полем $422 + \text{Nd123ss} + \text{L}$. При 1060°C для составов с $x > 0.6$ триан-

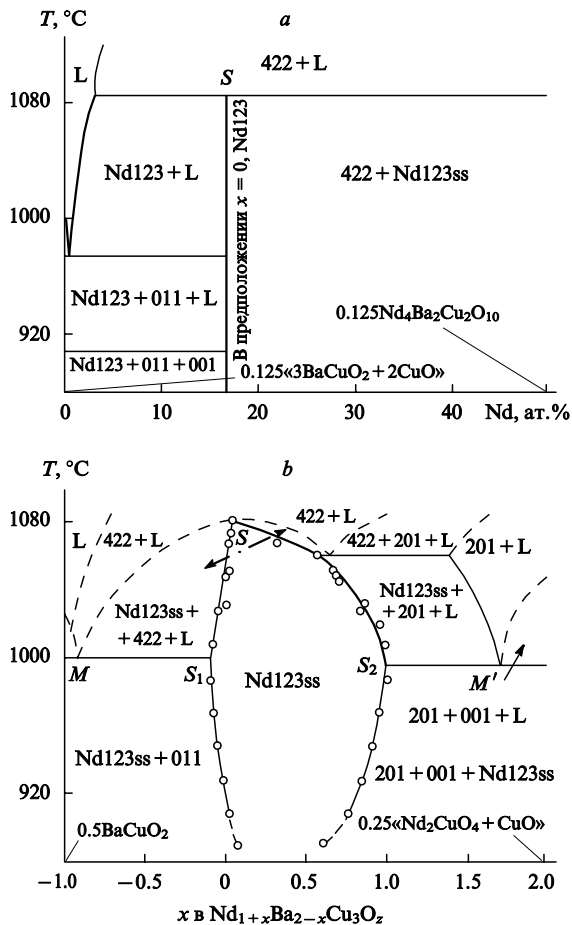


Рис. 14. Наиболее практически важные квазибинарные политермические сечения системы Nd–Ba–Cu–O ($p_{O_2} = 0.21$ атм).

гуляция 422–Nd123ss–L становится геометрически невозможна,⁸¹ и при понижении температуры наиболее обогащенный неодимом твердый раствор находится в равновесии с купратом неодима и расплавом. Соответственно изменяется наклон линии солидуса.⁸⁰ Ниже 990°C, как отмечалось, твердый раствор находится в равновесии с двумя другими твердыми фазами (CuO и Nd₂CuO₄).

Системы рассматриваемого типа можно охарактеризовать следующими качественными особенностями.

1. Область твердых растворов на основе ВТСП-фаз может быть достаточно протяженной. Для систем R–Ba–Cu–O мало исследованы проблема определения состава наименее замещенных растворов и вопросы существования растворов с замещением R³⁺ на Ba²⁺ (см.^{7, 63, 76, 117}).

2. Температура распада твердого раствора может существенно изменяться в зависимости от его состава, что, вероятно, связано со сложным упорядочением катионов внутри области гомогенности. При этом форма кривой солидуса вблизи максимальной T_p (острый или пологий максимум) может дать информацию о типе твердого раствора, формируемого на основе дальтонида или бертоллида.

3. При понижении p_{O_2} обычно происходит изменение формы области гомогенности твердого раствора, в частности, изменение температуры распада твердого раствора, изменение наклона кривой солидуса, а также сужение или (реже) расширение области гомогенности.

4. Состав равновесных фаз в надсолидусной области различен в зависимости от состава твердого раствора на основе ВТСП. Количественному определению равновесных коннод в двухфазной области твердый раствор–расплав следует уделять особое внимание. Каждая коннода уникаль-

на, поэтому выбор определенной фигуративной точки на диаграмме при прочих фиксированных условиях определяет не только возможный тип и массовое соотношение сосуществующих фаз, как в случае системы Y–Ba–Cu–O, но и химический состав этих фаз, а значит, физические свойства кристаллизующегося твердого раствора. Определение реального химического состава сосуществующих фаз необходимо также во избежание ошибок при построении фазовых диаграмм.

5. На политермических квазибинарных разрезах ВТСП-систем, как правило, существуют определенные температуры инвариантного превращения, ниже которых исчезают жидкие фазы, и в равновесии оказываются твердые фазы (для рассмотренной системы это температура $\sim 1000^\circ\text{C}$, см. рис. 14).

6. Ниже указанных температур может происходить сужение области гомогенности; иными словами, твердые растворы с наибольшей (наименьшей) степенью замещения оказываются менее стабильными, как при более высоких, так и при более низких температурах. Анализ этой температурной области непосредственно связан с изучением динамики распада пересыщенных твердых растворов, формированием определенной наноструктуры и изменением физических характеристик системы.

3. Механизмы кристаллизации расплава

а. Рост единичного монокристалла

Перитектический распад — особенность всех оксидных сверхпроводников, обусловленная их многокомпонентностью и структурной сложностью. В процессе кристаллизации участвуют две различные фазы (кристалл и маточный расплав/расплавы), разделенные слоем мезофазы — тонким слоем расплава, непосредственно примыкающего к твердой фазе.⁸ При движении этой границы раздела компоненты из одной фазы (маточной) переносятся в другую (кристалл). Скорость процесса может лимитироваться кинетикой осаждения вещества на грани кристалла, диффузией вещества из окружающей фазы, а также рассеянием скрытой теплоты кристаллизации.

Процесс кристаллизации невозможен без движущей силы (пересыщения, переохлаждения, метастабильности гомогенной маточной фазы). В случае кристаллизации из раствора или расплава движущую силу часто представляют как относительное пересыщение расплава

$$\sigma = \frac{c_1 - c}{c_1},$$

где c_1 — равновесная при данных условиях концентрация в расплаве компонента, переходящего в твердую фазу, c — ее текущее значение. В области пересыщенного раствора выделяют зону метастабильности и лабильную зону. Граница между ними соответствует максимальному пересыщению в системе, которое может быть создано без образования первых кристаллов.⁸ Для фазы Y123 эта область достаточно узка и в пересчете на переохлаждение составляет 0.8°C на воздухе.¹¹⁸

Исследование поля первичной кристаллизации (ППК) важно при рассмотрении процессов роста монокристалла. К сожалению, даже для фазы Y123 границы ППК не определены достаточно четко, хотя очевидно, что это поле не включает расплав стехиометрического состава 1:2:3. Соотношение оксидов бария и меди для ППК (Ba:Cu) оценивается различными авторами как 17:83–44:56, 24:76–46:54, 18:82–46:54, 24:76–42:58, в то время как содержание иттрия (ат. % Y) составляет 3.0–5.0, 1.0–2.0, 2.0–4.0, 0.5–3.5.¹³ В работе¹⁰⁹ обнаружена кристаллизация из расплава Ba:Cu = 3:12 твердого раствора Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_z с $x > 0.7$, состав которого изменялся при

последующей изотермической выдержке. Часто артефакты в определении областей первичной кристаллизации фаз, особенно с помощью термического анализа, возникают из-за отсутствия локального равновесия с газовой фазой, поэтому данные о ППК следует интерпретировать с достаточной осторожностью и в ряде случаев использовать вместо них результаты определения линии ликвидуса. Важнейшей проблемой является поиск химических добавок, расширяющих ППК и позволяющих выращивать монокристаллы в более широком диапазоне температур и концентраций. Чаще всего в качестве таких добавок используют BaF_2 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , Ag , BaCl_2 (см. ^{13, 119–121}).

При контакте грани кристалла и метастабильной маточной фазы становится возможен рост этой грани. В условиях быстрой диффузии компонентов кристаллизующегося вещества и в отсутствие затруднений отвода теплоты кристаллизации могут реализоваться несколько основных механизмов роста.⁸ В зависимости от движущей силы кристаллизации могут наблюдаться: непрерывный рост (осаждение грани), островковый рост за счет двумерного зародышеобразования, спиральный рост по винтовым дислокациям.

Для обычных величин пересыщения раствора/расплава наиболее вероятен последний механизм; первый и второй механизмы наблюдаются очень редко из-за большой энергии активации процесса.⁸ Послойный рост кристалла за счет «скольжения» по поверхности движущихся террас кристал-

лизующихся слоев также характерен для ВТСП-материалов,⁸ в то время как ренуклеация на дефектах типа «двумерного угла» — гораздо более редкое явление, которое обнаружено в ВТСП-системах лишь недавно (рис. 15).⁸¹ В реальных системах обычны формирование грани кристалла за счет сложного взаимодействия нескольких центров кристаллизации, комбинация сразу нескольких механизмов роста, рост в результате образования макроспиралей и макротеррас и т.д. В настоящее время морфология ростовых спиралей для фаз R123 хорошо исследована, также изучены ее зависимость от кристаллографических индексов грани кристалла,^{122, 123} от степени пересыщения, температуры и природы РЗЭ.^{124–126}

6. Эволюция поликристаллической системы

Поведение перитектического расплава[§] подчиняется общим закономерностям кристаллизации единичного кристаллита из гомогенного расплава. Вместе с тем анализ такой системы сложен и должен включать рассмотрение взаимодействия с расплавом как проперитектической, так и газовой фаз, сосуществующих в точке перитектического распада ВТСП. Кроме того, следует учитывать, что при кристаллизации перитектического расплава, как правило, происходит образование поликристаллического продукта.

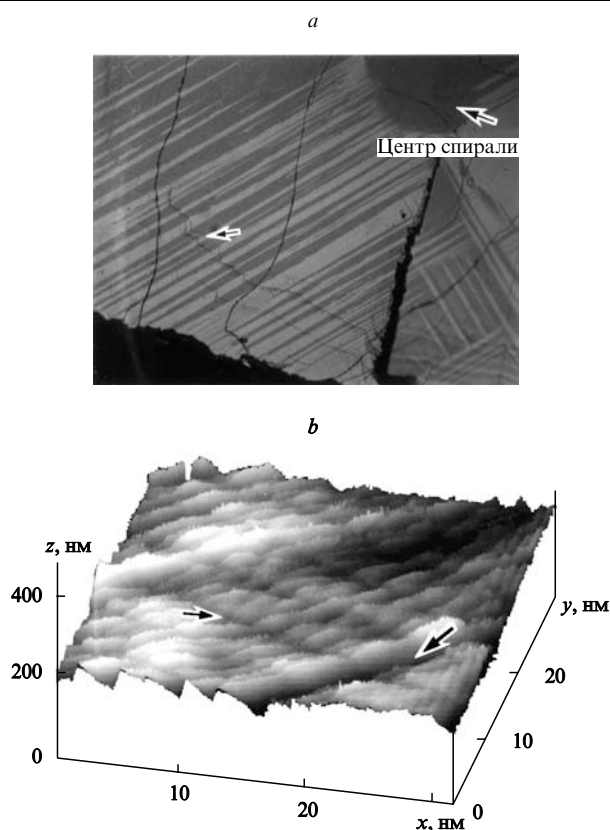
При получении поликристаллических ВТСП с использованием кристаллизации расплава формирование микроstructures происходит в неравновесных, динамических условиях. Поэтому важен поиск методов воспроизводимого получения материалов, состоящих из хорошо сформированных кристаллитов оптимальных размеров и оптимальной взаимной ориентации с достаточно прочными межкристаллитными контактами. С этой точки зрения наибольший интерес представляет анализ закономерностей возникновения и развития ансамбля кристаллитов как при небольших, так и при значительных отклонениях системы от состояния равновесия. Существуют три типа моделей кристаллизации купратов, содержащих РЗЭ, рассматривающих взаимодействие в подсистеме фаза 211 – расплав: феноменологические модели взаимодействия частиц вторичных фаз с расплавом; компьютерные модели этого взаимодействия; математические модели процесса распространения фронта кристаллизации ВТСП-фазы и изменения его морфологии. Модели кристаллизации расплавов, содержащих РЗЭ, учитывающие взаимодействие в подсистеме газовая фаза – расплав разработаны значительно слабее.

Сверхпроводящие фазы образуются в основном за счет растворения в расплаве частиц «вторичных» фаз и последующего гомогенного образования ВТСП-фазы в расплаве.^{8–11, 127–130} Расплав вблизи поверхности частиц фазы 211 обогащен иттрием, и образование кристаллитов фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ происходит вблизи поверхности этих частиц, а не на самой фазовой границе фаза 211 – расплав. При этом в процессе кристаллизации имеет место не только оттаивание наиболее крупных частиц фазы 211 растущими гранями кристаллитов фазы 123, но и их захват объемом растущего кристаллита. Образованию кристаллитов фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ предшествует некоторый индукционный период, после которого процесс развивается во всем объеме с аномально высокой скоростью. Различные модели кристаллизации расплава приведены в табл. 3.

Следует отметить большой интерес к компьютерному моделированию процессов кристаллизации. Например, используются такие модели, как «клеточные автоматы», диффузионные модели, метод фазового поля для многоком-


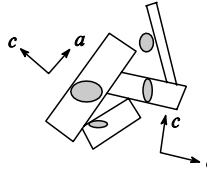
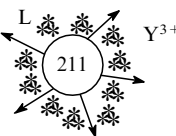
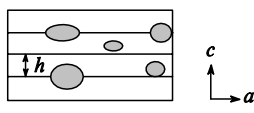
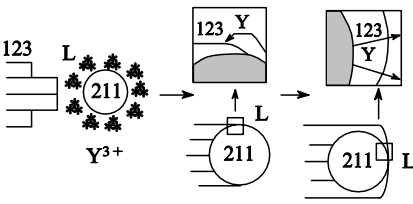
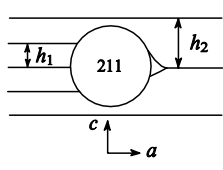
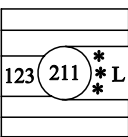
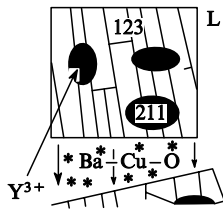

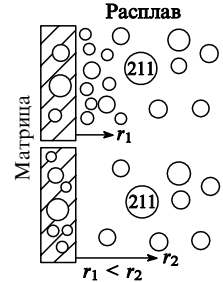
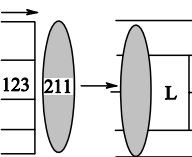
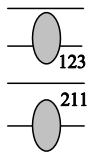
Рис. 15. Механизм роста кристаллов в ВТСП-системах (фаза состава $\text{Nd}_{1.85}\text{Ba}_{1.15}\text{Cu}_3\text{O}_2$) путем ренуклеации на дефектах типа двугранного угла.⁸¹

a — общий вид ростовой грани кристалла: микротрещины, возникшие в результате термического шока при отрыве кристалла от поверхности расплава, пересекают двойниковые дефекты; вдоль направления двойников происходит более быстрое движение фронта кристаллизации «хвоста» ростовых спиралей, образующих визуально наблюдаемую макроспираль; *b* — строение ростовых двойников по данным атомно-силовой микроскопии; стрелками указаны границы двойников.



[§] Под «перитектическим расплавом» здесь и далее понимается система, состоящая из жидкой и твердой (высокотемпературной, проперитектической) фаз, образующихся при перитектическом распаде ВТСП.

Таблица 3. Механизмы кристаллизации перитектического расплава.

| Модель | Морфология частиц фазы 211 | Предполагаемая схема взаимодействия | Результат взаимодействия | Ссылки |
|--|-----------------------------|---|---|--------|
| Гетерогенное зародышеобразование | Любая |  |  | 6 |
| Растворение в расплаве и гомогенное зародышеобразование | Изотропная (сферы) |  |  | 6, 8 |
| Краевые эффекты, обгипание частиц фазы 211 фронтом кристаллизации | Высокодисперсные частицы |  |  | 9, 11 |
| Образование «зазоров» и вытеснение расплава на границы зерен при захвате частиц фазы 211 | Крупные частицы |  |  | 9, 11 |
| Захват или выталкивание частиц фазы 211 фронтом кристаллизации ^a | — |  |  | 8 |
| Диспергирование частиц фазы 211 движущимся фронтом кристаллизации | Анизотропные частицы (иглы) |  |  | 9, 11 |

^a Механизм определяется размером частиц и поверхностной энергией взаимодействия, а также скоростью кристаллизации.

понентных систем (см. П.7). Результаты работ^{127, 128} дают основание предположить, что в зависимости от параметров исходного состояния перитектического расплава может меняться процесс его затвердевания, что приводит к возникновению трех различных областей кристаллизации, каждой из которых соответствует определенная конечная микроструктура поликристаллического материала. Важнейшим условием получения ВТСП-материала с высокими характеристиками является обеспечение устойчивой кристаллизации сверхпроводящей фазы за счет стабилизации процесса ее зародышеобразования.

Экспериментальное подтверждение этому было найдено^{128, 129} при легировании расплава оксидами РЗЭ. Расплав содержит ~80% Cu(I), что подтверждается данными экспериментов по закалке и химического анализа,^{55, 129} обнаружением BaCu₂O₂ методом РФА,^{13, 129, 131} а также измерениями *in*

situ EXAFS-спектров расплава.^{132, 133} При охлаждении расплава исходное содержание кислорода восстанавливается, причем тем легче, чем выше парциальное давление кислорода в газовой фазе.

В результате процесса превращения Cu(I) → Cu(II) появляется потенциальная возможность формирования несверхпроводящей фазы купрата бария BaCuO₂. Благоприятными факторами для реализации этого является наличие в расплаве компонентов, необходимых для кристаллизации BaCuO₂, а также близость температуры его кристаллизации на воздухе⁹⁶ к температуре кристаллизации фазы YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Другими словами, в системе фаза 211 – расплав возникает «бифуркационная» ситуация,^{127–129} при которой кристаллизуется либо купрат иттрия–бария YBa₂Cu₃O_{7-δ}, либо купрат бария BaCuO₂. Именно это и наблюдают в реальных экспериментах, когда направление

процесса кристаллизации зависит от многих, часто не учитываемых факторов, таких, например, как скорость окисления охлаждаемого расплава, скорость растворения фазы Y_2BaCuO_5 в расплаве, парциальное давление кислорода в системе, градиенты температуры и давления кислорода на границе раздела газовая фаза – расплав и, наконец, предыстория и размеры образца. В силу этого незначительные отклонения от эмпирически подобранных условий синтеза фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ сразу приводят к нежелательному появлению купратных фаз даже в высокоплотных образцах и резкому ухудшению свойств получаемого ВТСП-материала.

Кристаллизация фазы 123, по-видимому, может доминировать в системе, если процесс зародышеобразования начинается при температуре, превышающей температуру кристаллизации $BaCuO_2$. Единственной фазой, на которую в силу специфики ее кристаллической структуры легирование расплава ионами РЗЭ может оказать селективное воздействие, является слоистый купрат иттрия–бария, обладающий сверхпроводящими свойствами. Это позволяет экспериментально разделить точки плавления двойных несверхпроводящих и тройных сверхпроводящих купратов и осуществить целенаправленную кристаллизацию ВТСП-фазы из многокомпонентного расплава.^{128, 129, 134, 135}

Общая картина процесса может существенным образом измениться при понижении парциального давления кислорода в газовой фазе. В случае дефицита кислорода окисление становится лимитирующей стадией кристаллизации.^{129, 135} Образующиеся при окислении расплава ионы Cu^{2+} связываются избытком ионов R^{3+} и Ba^{2+} в фазу $(R,Y)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, а быстрая кристаллизация неравновесного продукта — бинарного купрата бария — не наблюдается. На основании рассмотренных выше данных можно предположить,⁵⁵ что на процессы фазообразования и формирования микроструктуры создаваемого материала оказывают существенное влияние три основных фактора: суммарный поток ионов иттрия (РЗЭ) j_Y в расплав от поверхности частиц «зеленой фазы», который определяется главным образом их дисперсностью и поверхностной энергией межфазной границы; поток кислорода в кристаллизующийся расплав j_O , зависящий от парциального давления кислорода в газовой фазе и геометрических характеристик образца; поток тепла j_Q , отводимый из образца в процессе его охлаждения, связанный с термическим режимом проведения процесса.

Рассмотрение этих трех потоков позволяет трактовать экспериментальные данные с единых позиций. Так, формирование фазы 123 становится возможным лишь при оптимальном соотношении потоков j_O (оптимальные парциальные давления кислорода в газовой фазе) и j_Y . Микроструктура получаемого материала во многом определяется оптимизацией потока j_Q . Таким образом, оптимальная методика получения высококачественных ВТСП-материалов должна учитывать одновременные взаимозависимые изменения этих важнейших параметров процесса.

4. Нестехиометричность высокотемпературных сверхпроводящих фаз по кислороду

При получении сверхпроводников, например состава $RBa_2Cu_3O_z$ с широкой областью гомогенности по кислороду ($z = 0-1$), особенно важна стадия окисления.^{1, 2, 8, 13, 17, 22, 50, 100, 108} Для висмут-, таллий- и ртутьсодержащих ВТСП-фаз эта область значительно уже.^{17, 56, 67, 69, 101} Некоторые ВТСП-материалы (например, «электронные» ВТСП типа $(Nd,Ce)_2CuO_{4+y}$), напротив, требуют отжига в восстановительной атмосфере.² Во всех случаях имеются веские причины для детального исследования нестехиометрии ВТСП по кислороду. При таком исследовании необходимо иметь в виду следующее.

1. Содержание кислорода связано с концентрацией носителей заряда, оптимальное значение которой обеспечивает максимальную величину T_c («купол» T_c). «Недодопированные» («недоокисленные») или «передопированные» («переокисленные») фазы могут иметь значительно более низкую T_c (рис. 16). В общем случае физическая диаграмма состояния ВТСП определяется именно концентрацией носителей заряда, локализованных на определенных элементах структуры (см. рис. 3).¹⁶

2. Изменение содержания кислорода может привести к существенному изменению фазовой стабильности, а также к структурным фазовым переходам. Так, феррозластичные фазы $RBa_2Cu_3O_z$ претерпевают фазовый переход второго рода типа «порядок–беспорядок», который ведет к изменению тетрагональной сингонии кристаллов на ромбическую, одновременно появляются протяженные двойниковые дефекты.^{8, 22, 93, 126} Изменение термодинамических характеристик ВТСП-фаз с различным содержанием кислорода может привести к возникновению низкотемпературной границы стабильности,^{50, 51, 75, 106} расслаиванию твердого раствора и неоднородности распределения кислорода в сверхпроводящей матрице.^{8, 93}

3. Изучение диффузии кислорода в ВТСП-фазах наряду с практическим имеет важное значение для теоретических исследований, поскольку коэффициент диффузии — структурно-чувствительная величина, зависящая от концентрации вакансий кислорода (и, следовательно, от особенностей равновесной $p_{O_2}-T-z$ -диаграммы), их упорядоченности (сингония ВТСП-фазы и фазовые переходы второго рода, влияние различного рода замещений в структуре), энергетических параметров различных позиций кислорода (энергия активации и вероятность обмена между позициями и т.д.). Так, заметная анизотропия коэффициентов диффузии вдоль основных кристаллографических направлений может свидетельствовать о слоистом строении ВТСП (двумерная диффузия в плоскостях CuO_z , концентрирующих вакансии и т.д.).

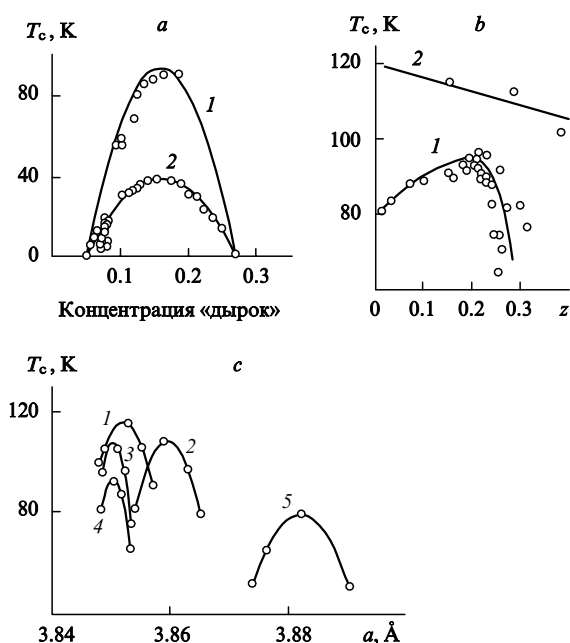


Рис. 16. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от концентрации «дырок» (а), нестехиометрии по кислороду (б) и параметров элементарной ячейки, определяемых содержанием кислорода, (с) для наиболее распространенных типов ВТСП. а: 1 — $YBa_2Cu_3O_z$, 2 — $(La,Sr)_2CuO_{4+y}$; б: 1 — $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+z}$, 2 — $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$; с — фазы-гомологи $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+z}$: 1 — $Hg1223$, 2 — $Hg1212$, 3 — $Hg1234$, 4 — $Hg1245$, 5 — $Hg1201$.

Относительно большие абсолютные значения коэффициентов диффузии по сравнению с другими системами^{136–139} свидетельствуют об общей высокой дефектности ВТСП-фаз, а исследования механизма диффузии¹⁴⁰ дают полезную информацию о различных типах связи кислорода в структуре. Наконец, параметры диффузии кислорода могут в существенной степени зависеть от размера зерен ВТСП-фазы, качества их поверхности и особенностей границы раздела с газовой фазой, присутствия внутренних микронапряжений и т.д. Исследование таких зависимостей позволяет получать информацию о реальной структуре ВТСП-материала. Результаты изучения диффузии могут быть использованы при определении термодинамических свойств ВТСП-фаз.

а. Фазовые диаграммы систем $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z - \text{O}_2$ и процессы упорядочения кислорода

Проблема нестехиометрии по кислороду и связанных с ней круг явлений для системы $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z - \text{O}_2$ являются исключительно сложными.^{13, 100, 141–148} На рис. 17 представлены различные типы диаграмм, используемых для отображения нестехиометрии по кислороду ВТСП-фаз системы $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$.

На рис. 18 представлена $T-x-z$ -диаграмма, демонстрирующая влияние упорядочения катионов в твердых растворах $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ на «поведение» подрешетки кислорода.⁸⁹

Очевидно, что температура, общее давление и парциальное давление кислорода в системе оказывают существенное влияние на содержание кислорода в ВТСП-фазе, особенности упорядочения кислорода и сингонию ВТСП-фазы, стабильность разных гомологов ВТСП-фазы (123, 247 или 124),

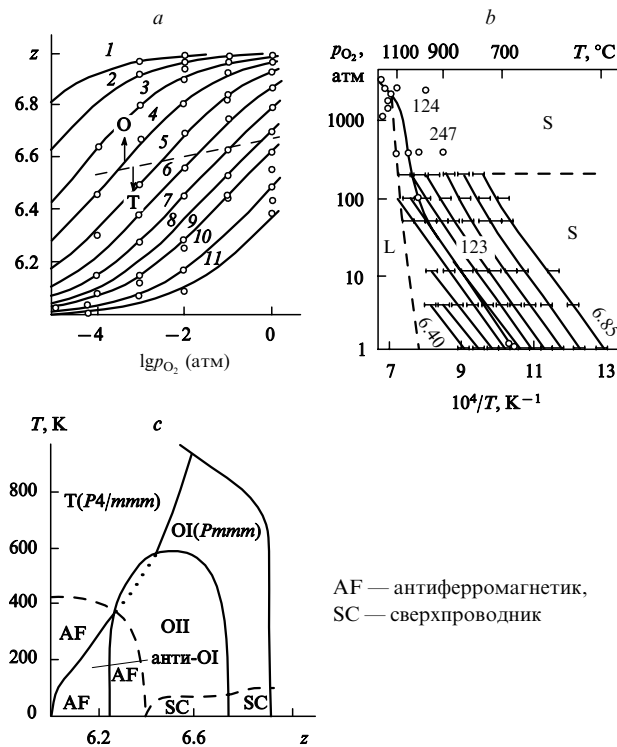


Рис. 17. Варианты представления диаграмм равновесного содержания кислорода в системах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z - \text{O}_2$.

а: $p_{\text{O}_2} - T - z$ -диаграмма; T , К: 1 — 573, 2 — 623, 3 — 673, 4 — 723, 5 — 773, 6 — 823, 7 — 873, 8 — 923, 9 — 973, 10 — 1073, 11 — 1173; б — фазовые соотношения при высоких давлениях кислорода, интервал изменения z — от 6.40 до 6.85; в — расчетная низкотемпературная диаграмма состояния кислорода фазы Y123 и различные типы упорядочения подрешетки кислорода.

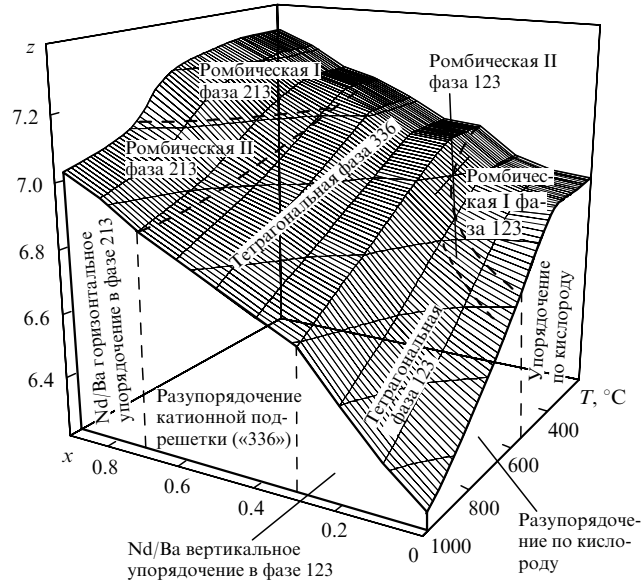


Рис. 18. Сечение $p_{\text{O}_2} - T - x - z$ -диаграммы системы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x} \cdot \text{Cu}_3\text{O}_z - \text{O}_2$ при $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, демонстрирующее влияние характера упорядочения катионов на равновесное содержание кислорода в фазе твердого раствора.

стабильность ВТСП-фазы по отношению к перитектическому и/или твердофазному распаду.

Максимальные значения T_c достигаются при оптимальном содержании кислорода в ВТСП-фазе.¹⁴⁸ Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($T_{c\text{max}} = 93.5$ К при $z = 6.94$, тогда как при $z = 7.0$ и 6.85 значения T_c составляют 87 К. Тяжелые РЗЭ иттриевой подгруппы с меньшими по сравнению с РЗЭ цериевой подгруппы ионными радиусами образуют фазы 123, для которых ($T_{c\text{max}} < 90$ К, т.е. максимум смещен в сторону более низкого содержания кислорода; например, для $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ ($T_{c\text{max}} = 87$ К при $z = 6.90$). Напротив, легкие РЗЭ имеют более высокие максимумы T_c при большем содержании кислорода. Возможно,^{7, 8, 43, 86} что ($T_{c\text{max}}$) у $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ при $z = 0$ составляет 96 К, а у его аналога $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ при $z > 7.0$ — 98–100 К.⁸⁶ Для достижения высоких степеней окисления этих фаз применяют термообработку при низких температурах (350°C) и высоких давлениях (100–900 атм) кислорода.^{7, 8, 92} Влияние ионного радиуса РЗЭ на T_c фаз 123 объясняют,^{17, 42, 43} используя модель перераспределения заряда между сверхпроводящими плоскостями CuO_2 и диэлектрическими блоками CuO_z в структуре в условиях внутреннего химического давления (и последующего сжатия или растяжения структуры), возникающего при варьировании геометрического размера катиона в позиции РЗЭ. Аналогичные зависимости T_c от содержания кислорода (носителей заряда) существуют и для других купратных сверхпроводников, причем оптимальное содержание кислорода различно для различных гомологов ВТСП (см. рис. 16, в).

Наглядным свидетельством упорядочения атомов кислорода в незамещенных фазах 123 является образование двойниковых дефектов из-за релаксации внутренних напряжений, возникающих при ромбическом искажении тетрагональной элементарной ячейки в процессе диффузии кислорода в зерна сверхпроводника. При этом расстояние между границами в ансамбле двойников $\Delta\lambda$ изменяется в соответствии с зависимостью¹⁴⁹

$$\Delta\lambda = \left(\frac{128\pi\gamma G}{ES} \right)^{0.5},$$

где γ — удельная энергия границы двойника, G — размер участка (зерна), подвергнувшегося трансформации, E — модуль упругости материала, S — коэффициент ромбичности.

Таким образом, появления наиболее крупных двойниковых дефектов можно ожидать в монокристаллах, причем размер этих дефектов в значительной степени будет зависеть от упругости и «степени ромбичности» материала. Двойникование вызывает микрорастрескивание плавленной керамики. Для получения совершенных образцов разработаны методы раздвойнивания монокристаллов и выращивания бездвойниковых кристаллов.^{150, 151}

6. Катионная и анионная диффузия

Для изучения диффузии кислорода в ВТСП-фазах использовали различные методы: динамическую¹⁵² и изотермическую¹⁵³ термогравиметрию, электрохимическую потенциометрию,¹⁴³ распределение изотопной метки (см.^{154–156}) $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$, определение коэффициентов внутреннего трения,¹⁵⁵ измерения *in situ* электрического сопротивления,¹⁵⁷ прямые наблюдения распространения фронта двойникового на монокристаллах,^{158, 159} метод изотопного обмена с газовой фазой^{160, 161} и компьютерное моделирование.¹⁴⁷ Подобным разнообразием методов, а также факторов, влияющих на диффузию кислорода, объясняется большой разброс (на несколько порядков) результатов, полученных разными исследователями. Тем не менее можно отметить ряд важных закономерностей.

1. Следует различать коэффициенты самодиффузии D_{self} и химической диффузии кислорода D_{chem} в ВТСП-фазах, связанные простым соотношением¹⁵⁷

$$D_{\text{chem}} = D_{\text{self}} \Phi,$$

где Φ — термодинамический фактор; обычно Φ практически постоянен для содержаний кислорода в фазах R123 $z = 6.0–6.8$, однако быстро возрастает при приближении к наиболее окисленному состоянию ($z = 7$). Как правило, D_{chem} превышает D_{self} на четыре–пять порядков величины.

2. Для поликристаллических материалов на основе фазы Y123 интервал изменения D_{chem} составляет $10^{-5}–10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а для D_{self} он равен $10^{-9}–10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В фазах R123 энергия активации самодиффузии уменьшается с ростом ионного радиуса РЗЭ.¹⁴³

3. Для монокристаллов¹⁵⁴ коэффициент самодиффузии кислорода в направлении оси c при 400°C ($D_c = 10^{-16}–10^{-17} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) на шесть порядков ниже, чем для поликристаллических образцов (D_{poly}), а диффузия в направлении оси b при 300°C в раздвойникованных кристаллах ($D_b = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) происходит по крайней мере на два порядка легче, чем в направлении оси a ($D_a = 5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Таким образом, самодиффузия в монокристаллах существенно анизотропна и происходит практически в плоскости ab : ($D_{ab} = D_{\text{poly}} = (10^4–10^6) \cdot D_c$, $D_b = 100D_a$, $D_b = 10D_{ab}$). В то же время коэффициент химической диффузии составляет для монокристаллов этого типа $10^{-8}–10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

4. Фазовые переходы второго рода, происходящие при упорядочении или разупорядочении подрешетки кислорода, должны вызывать скачкообразное изменение коэффициентов диффузии. Это подтверждается результатами изучения в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода коэффициентов диффузии фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($R = \text{Y, Nd}$) (рис. 19).¹⁴³ Согласно приведенным данным, в ромбической фазе диффузия кислорода протекает быстрее, чем в тетрагональной, несмотря на то, что в последней доступных вакансий кислорода больше. Вероятно, это свидетельствует об изменении элементарного механизма процесса.

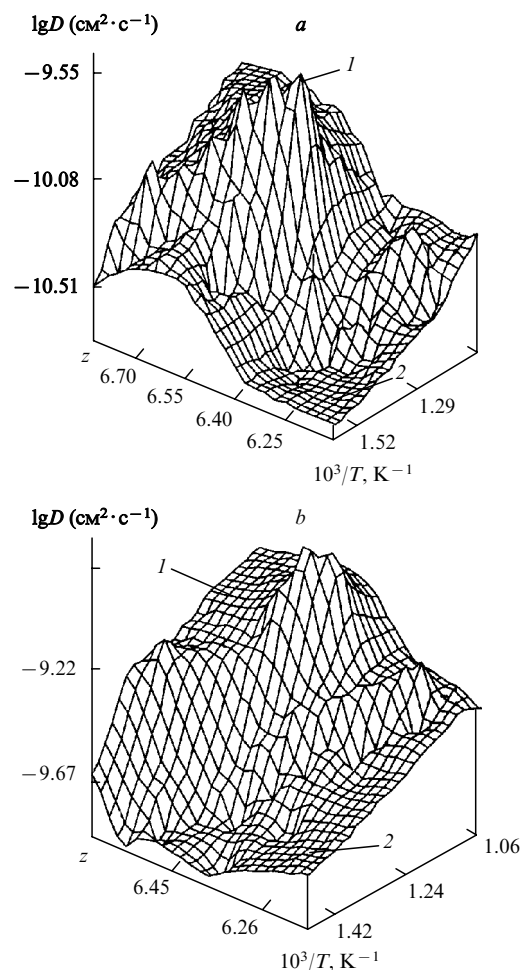


Рис. 19. Изменение коэффициента диффузии кислорода в фазах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (a), $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (b) в зависимости от температуры и индекса нестехиометрии по кислороду.

1 — ромбическая структура ($Pmmm$), 2 — тетрагональная структура ($P4/mmm$).

Подвижность катионной подрешетки играет не меньшую, а в ряде случаев даже большую роль, чем диффузия кислорода, однако она изучена значительно хуже.^{136–140} Миграция катионов в монокристаллах оксидных сверхпроводников осуществляется по обычным диффузионным механизмам¹⁴⁰ — вакансионному, междоузельному, диссоциативному, по дислокациям и точечным дефектам; в поликристаллических ВТСП дополнительно наблюдается диффузия вдоль поверхности зерен и пор, вдоль границ двойников и т.д.

В ряде работ^{137–139} с помощью изотопной метки изучена самодиффузия Cu^{2+} в фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Энергия активации этого существенно анизотропного процесса равна $165–255 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, коэффициент диффузии при $780–900^\circ\text{C}$ равен $\sim 5 \cdot 10^{-12}–10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а найденное экстраполяцией значение коэффициента диффузии меди при 600°C составляет $\sim 6–9 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Для более крупного двухзарядного иона Ba^{2+} коэффициент самодиффузии ниже — $\sim 10^{-14}–5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для того же температурного интервала.^{137–139} Коэффициент самодиффузии трехзарядного иона иттрия в фазе Y123 находится в пределах $10^{-14}–10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для температурного интервала $780–980^\circ\text{C}$ (энергия активации $280 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).^{137–139}

Следовательно, самодиффузия кислорода в ВТСП-фазах происходит на 1–3 порядка быстрее, чем самодиффузия катионов, особенно в областях, где имеет место низкотемпературное окисление сверхпроводника. Это в первую очередь

обусловлено различием атомных масс элементов, зарядами их ионов и структурными особенностями ВТСП-фаз, содержащих блоки кислороддефицитного перовскита. Учитывая различия коэффициентов диффузии, можно считать катионный каркас практически неподвижным при изучении различных низкотемпературных процессов с участием ВТСП-фаз (см. также раздел III.1.6 и П.3).

Заключительную стадию получения ВТСП можно оптимизировать, используя приведенные выше данные по равновесному содержанию кислорода и параметрам его диффузии в ВТСП-фазах. Наряду с описанными выше особенностями фазовых соотношений оптимизация открывает дополнительные возможности целенаправленного дизайна ВТСП-материалов.

IV. Разработка перспективных методов синтеза высокотемпературных сверхпроводниковых материалов

Получение ВТСП-материалов с заданными характеристиками — важная проблема, которая стала актуальной практически сразу после открытия этого класса сложных купратов. Однако в таких отраслях как энергетика, электроника и медицина могут использоваться лишь некоторые типы ВТСП-материалов: высокоомогенные порошки (применяются как полупродукты для получения керамики, покрытий, лент в серебряной оболочке), тонкие пленки и пленочные гетероструктуры, крупнокристаллическая керамика, длинномерные композитные материалы. Общий вид основных типов материалов на основе ВТСП-фаз иллюстрируют рис. 20–23 (см. П.8–П.10).

1. Химическая гомогенизация и получение высококачественных порошков

При исследовании ВТСП-материалов на первых порах активно использовали так называемый керамический метод — тщательное механическое смешение оксидов (в ряде случаев оксидов и карбонатов щелочноземельных металлов) и многократно повторяющиеся для достижения полного твердофазного взаимодействия реагентов циклы обжиг — помол.^{2–5, 14}

Этот традиционный при получении многих видов конструкционной и функциональной керамики метод имеет ряд существенных недостатков, главный из которых — длительность термической обработки вследствие довольно больших размеров зерен и неоднородности смешения реагентов (см. П.11). При этом часто имеет место неконтролируемый рост кристаллитов и, как следствие, помимо химической возникает также гранулометрическая неоднородность, что наряду с анизотропией кристаллитов ВТСП приводит к невоспроизводимости электрических и магнитных свойств. Почти все известные к настоящему времени оксидные сверхпроводники — сложные химические соединения, включающие несколько компонентов. Различие свойств элементов, входящих в ВТСП-фазы, обусловленное их положением в таблице Менделеева, не позволяет создать унифицированную схему синтеза керамическим методом.

С 1987 г. начали появляться публикации, посвященные разработке и применению так называемых химических методов получения ВТСП-порошков (рис. 24).^{162–172} Эти методы позволяют повысить однородность продукта за счет практически молекулярного уровня смешения компонентов в растворе и его сохранения (в большей или меньшей степени) на последующих стадиях синтеза. Полученные оксидные порошки, как правило, характеризуются достаточно высокой удельной поверхностью, поэтому они активны в процессах твердофазного взаимодействия и спекания. Кроме того, эффективность химических методов синтеза проявляется в повышении химической однородности керамики.¹⁴

Использование химических методов целесообразно и при реализации наиболее распространенных расплавных методов получения керамики, несмотря на нивелирование морфологических различий порошков с отличающейся предысторией в результате полного или частичного плавления. Так, для выяснения природы центров пиннинга важно иметь материал со строго определенным содержанием и распределением примесей. Этого легче всего добиться именно химическими методами. В ряде работ отмечается,^{9, 129, 173} что при варьировании химической предыстории благодаря так называемому эффекту топохимической памяти появляется возможность контролировать размеры кристаллитов вторичных фаз.^{39, 40} Очень важным является использование высококачественных, высокодисперсных, «мягких» порошков для

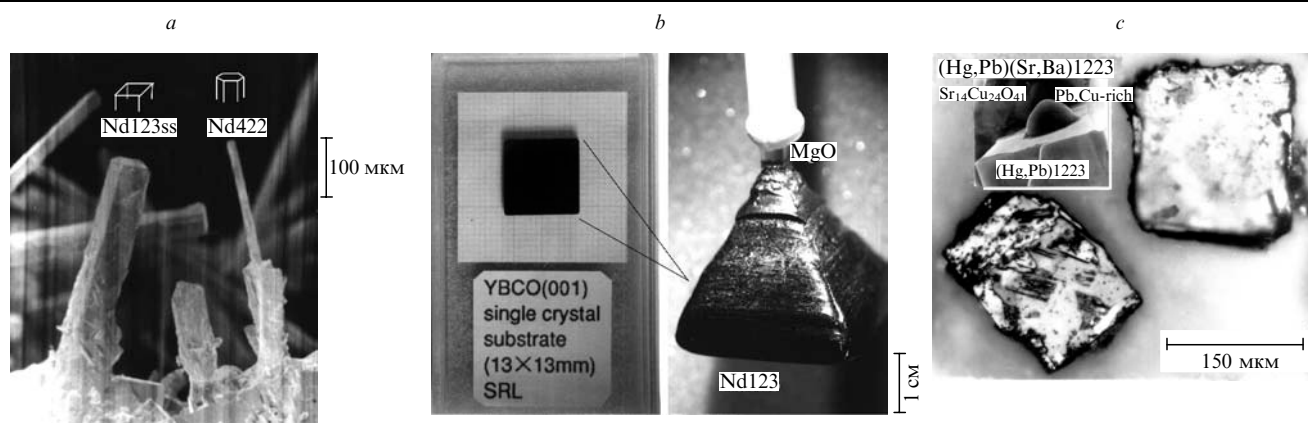


Рис. 20. Монокристаллы ВТСП.

a — общий вид игольчатых кристаллов-«сталактитов» $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, выращенных в изотермическом режиме методом «таблетка в таблетке» с добавлением небольших количеств BaF_2 (см. П.8); *b* — самый крупный в мире (к моменту публикации настоящего обзора) «пирамидальный» ВТСП-кристалл $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, выращенный модифицированным методом Чохральского, а также полированная экспериментальная подложка для осаждения тонких пленок, полученная распилом «объемного» кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, выращенного с помощью данного метода (публикуется с разрешения профессора Ю.Шиохары, SRL, ISTE, Japan);¹¹⁴ *c* — общий вид единственных известных к настоящему времени пластинчатых кристаллов ртутных ВТСП с выраженным пик-эффектом, выращенных в ампуле методом контактной пары (см. П.9); предполагается, что пик-эффект на кривой зависимости критического тока от внешнего магнитного поля связан с достигнутым двойным замещением ртути на свинец и бария на стронций (публикуется с разрешения С.Р.Ли, МГУ, Россия).

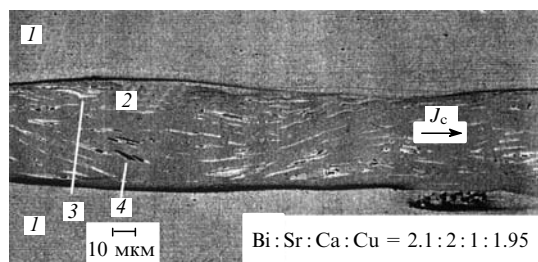


Рис. 21. Продольный шлиф небольшого участка длинномерного ВТСП-композиата (ленты в серебряной оболочке, полученной методом «порошок в трубе») с оптимизированным составом сверхпроводящей фазы.

1 — серебряная оболочка, 2 — фаза типа $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 3 — включения частиц висмутатов кальция–стронция, 4 — включения частиц купратов стронция–кальция, J_c — направление тока в сверхпроводящей жиле (публикуется с разрешения профессора Э.Хеллстрёма, ASC, UWM, USA).⁵⁴

приготовления длинномерных композитов ВТСП–металл, например лент в серебряной оболочке, способом «порошок в трубе».^{16, 23, 54, 55} Внутреннее поперечное сечение таких композитов имеет размеры от нескольких единиц до десятков микрон. Поэтому использование «грубых» и неоднородных порошков с широкой функцией распределения частиц по размерам, полученных обычным керамическим методом, здесь просто неприемлемо.

Методы соосаждения широко распространены для получения разнообразных видов керамики, поэтому неудивительно, что они были среди первых химических методов синтеза ВТСП-порошков.^{2, 29, 162} При правильной постановке эксперимента иногда удается воспроизводимо получать однородную дисперсную смесь солей с заданным соотношением катионов; в идеальном случае оптимальными являются условия, при которых катионы из раствора осаждаются одновременно и с одинаковой скоростью. В большинстве используемых методов осаждаются углеродсодержащие соли (оксалаты и карбонаты), термолиз которых завершается при 900–950°C. К сожалению, наличие углеродсодержащих солей следует отнести к недостаткам подобных

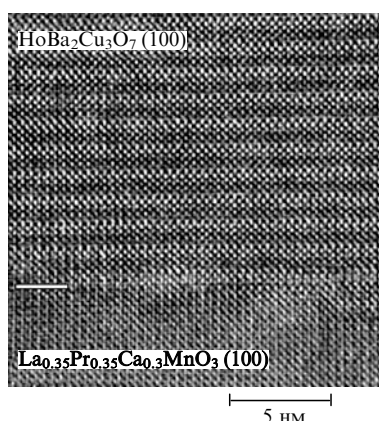


Рис. 22. Поперечный срез эпитаксиальной пленки $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/(\text{La}, \text{Pr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$, выращенной на подложке LaAlO_3 (ориентация 001) в области границы раздела слоев ВТСП и манганита по данным метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (см. П.10). Атомно-гладкая граница указывает на химическую совместимость ВТСП-купрата и манганита с колоссальным магнитосопротивлением (публикуется с разрешения профессора А.Р.Кауля, МГУ, Россия).

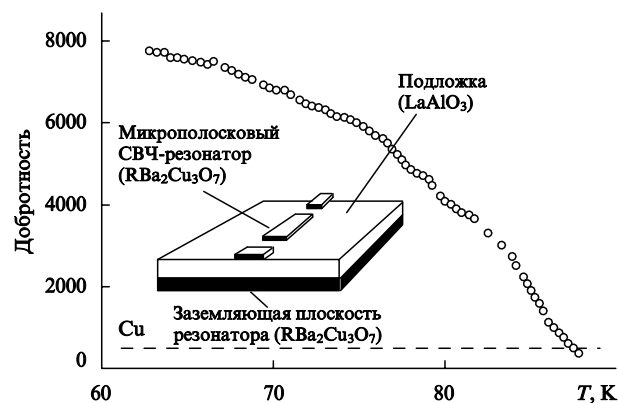


Рис. 23. Схема микрополоскового резонатора, изготовленного из эпитаксиальной пленки ВТСП, выращенной на двух сторонах монокристаллической подложки и температурная зависимость добротности (на частоте 8.8 ГГц) этого резонатора (см. П.10). Для сравнения пунктиром показана зависимость этого параметра для аналогичного резонатора, изготовленного из меди (публикуется с разрешения профессора А.Р.Кауля, МГУ, Россия).

приемов из-за опасности образования оксикарбонатных фаз.^{36, 100, 136}

Из различных вариантов золь-гель-методов особое распространение получил цитратный метод.^{2, 171} Близок к нему метод полимерных комплексов, успешно разрабатываемый в ряде зарубежных лабораторий.¹⁶³ В данном методе используется способность α -гидроксикислот (например, лимонной кислоты) образовывать хелатные комплексы с ионами металла; при нагревании до 100–140°C такие комплексы образуют с многофункциональными спиртами (например, этиленгликолем) низкомолекулярные олигомеры (этерификация). При последующем нагреве до 180–200°C происходит

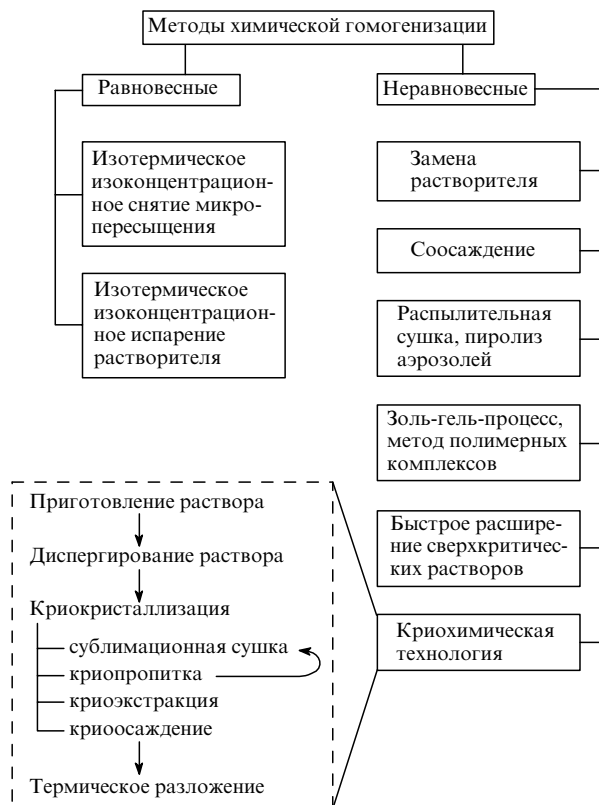


Рис. 24. Основные методы химической гомогенизации.

полимеризация и появляется вязкая смола (гель) с гомогенно распределенными атомами металла, при разложении которой образуется оксидный порошок. Метод достаточно прост и недорог, так как практически не требует сложной аппаратуры (отсутствуют операции центрифугирования, фильтрации, промывки, сушки и т.п.), а в качестве исходных веществ чаще всего используют доступные нитраты. Вязкость получаемого геля можно контролировать, варьируя соотношения компонентов, длительность и температуру полимеризации. Поэтому обсуждаемый золь-гель-метод используют для получения не только порошков, но и толстых пленок, волокон, плоских керамических форм.

В настоящее время среди химических методов получения ВТСП-порошков наибольшее распространение получили распылительная сушка и пиролиз аэрозолей.^{162, 172} Суть последнего состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля (тумана) с размером частиц 0.5–0.8 мкм, переносится газом-носителем в горячую камеру, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение, а образующийся оксидно-солевой продукт собирается на фильтре при выходе потока из зоны разложения.

Смешение компонентов (чаще всего растворов нитратов) на молекулярном уровне и практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяют получить гомогенный продукт. При этом исключаются стадии, характерные для керамического метода, — процессы повторного помола и обжига, загрязняющие продукт и приводящие к неконтролируемому росту зерен. Вместе с тем получаемые порошки могут загрязняться материалом, из которого сделана камера для распыления (при высоких температурах, в присутствии свободной кислоты). Кроме того, при пиролизе приходится тщательно очищать большие объемы газа-носителя (кислорода) от примесей CO_2 , чтобы избежать образования карбоната бария.

В основе метода быстрого расширения сверхкритических растворов,^{169, 170} находящихся при повышенных температуре и давлении, лежит явление аномального повышения растворимости неорганических соединений в воде (или в других растворителях, типа аммиака, диоксида углерода, ксенона и т.д.) выше ее критической точки (используется автоклав). При расширении таких растворов в камере с пониженным давлением и температурой резко снижается растворимость, и растворенное вещество выделяется в виде ультрадисперсных частиц (часто в виде рентгеноаморфной фазы или метастабильных кристаллических модификаций). Для получения оксидных материалов лучше всего использовать водные сверхкритические растворы.¹⁶⁹

Недостатки большинства химических методов синтеза ВТСП-порошков удается в значительной мере устранить, применяя криохимическую технологию.^{162, 165–168} В соответствии с этой технологией путем быстрого замораживания тонко распыленного раствора солей (получение криогранулята) и последующего удаления воды в результате сублимации получают высокодисперсный и высокоомогенный солевой (а затем и оксидный) прекурсор. Эксперименты необходимо проводить в условиях, исключающих протекание физико-химических процессов, приводящих к нарушению химической и гранулометрической однородности продукта. Такими процессами могут быть расслоение распыляемых микрокапель на обогащенные и обедненные растворителем области из-за недостаточно высокой скорости охлаждения, подплавление криогранулята и, следовательно, сегрегация компонентов в процессе сублимационной сушки или при термической обработке продукта сублимационной сушки и другие.

Для получения максимально гомогенного продукта раствор часто распыляют на массивную, охлажденную до температуры жидкого азота металлическую пластину,¹⁶⁸ пытаются заменить, где возможно, нитратные растворы на

ацетатные^{168, 174} или нитрат-нитритные, проводят сушку в тонком слое при медленном нагреве до 125°C в токе аргона,^{14, 168} а высушенный солевой продукт разлагают в уже нагретой до нужной температуры печи.

Использование высокодисперсных (десятки нанометров) и высокоомогенных прекурсоров, приготовленных по криохимической технологии, позволяет резко ускорить фазообразование и получать ВТСП-фазы, которые трудно синтезировать другими методами. Так, фаза Bi_2Te_3 была получена¹⁶⁸ уже после 12–16 ч отжига (по сравнению с 200–300 ч отжига, необходимыми в керамической технологии) при 750°C, а фаза Y_2Te_3 синтезирована¹⁶⁸ в результате отжига на воздухе при 815°C (120 ч), т.е. без обычно используемого при ее синтезе высокого (до 100 атм) давления кислорода. С применением криохимической технологии и других методов химической гомогенизации удалось добиться больших успехов при получении различных гомологов ртутьсодержащих ВТСП ампульным методом.¹⁷⁵

2. Получение тонких пленок

Существующие технологии получения тонких пленок условно могут быть разделены на физические и химические (рис. 25).^{2, 24, 176} К первым относятся наиболее распространенные импульсное лазерное и магнетронное напыление пленок, когда вещество мишени переносится на подложку микрокластерами, выбитыми высокоэнергетическим пучком из плотной и химически однородной мишени. Эти методы позволяют получать тонкие пленки высокого качества с рекордными физическими характеристиками, а также проводить послойный синтез новых структур (структурный дизайн), «собирая» пленку буквально на уровне атомных плоскостей.

В то же время дорогостоящие физические методы практически неприменимы для получения больших образцов. Для этого используют такие химические методы, как жидкофазную эпитаксию (LPE — Liquid Phase Epitaxy)^{8, 112, 120} и осаждение из газовой фазы (CVD — Chemical Vapour Deposition).²⁴ Несмотря на ряд преимуществ, метод осаждения из раствора в расплаве путем жидкофазной эпитаксии пока не

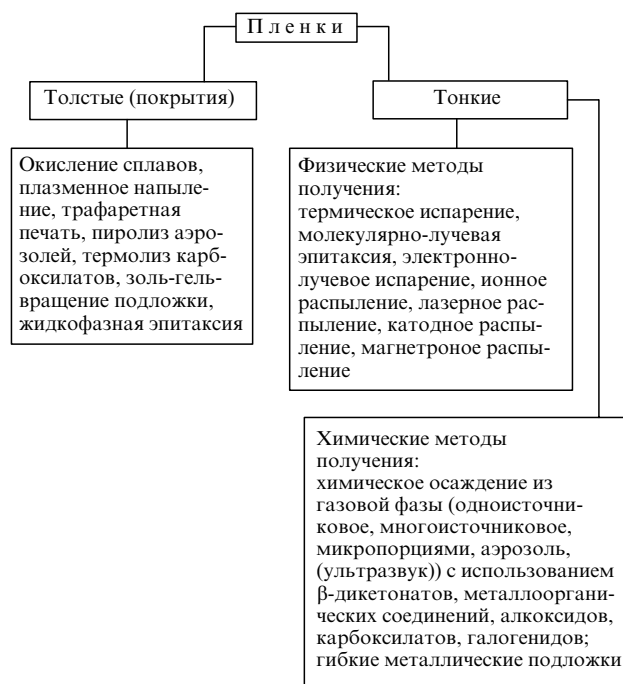


Рис. 25. Основные методы получения тонких пленок и покрытий.

находит широкого распространения и развивается лишь ограниченным числом групп исследователей.¹²⁰ Среди освоенных методов получения тонких ВТСП-пленок наиболее интересен метод осаждения продуктов термического разложения высоколетучих металлоорганических прекурсоров на монокристаллические подложки (MOCVD — Metal-Organic Chemical Vapour Deposition).

В настоящее время в мире разработкой и усовершенствованием CVD-технологии получения ВТСП занимаются исследователи примерно 40 лабораторий,¹⁴ включая лаборатории крупнейших электронных фирм. Этот факт, а также данные о широкомасштабном применении метода CVD для нанесения эпитаксиальных пленок полупроводников и оксидных покрытий различного назначения дает основание считать, что в будущем в технологии получения ВТСП-пленок этот метод станет одним из основных.

В методе MOCVD металлические компоненты пленки транспортируют в виде паров металлоорганических летучих соединений в реактор и смешивают с газообразным окислителем, после чего происходит разложение паров в реакторе с горячими стенками или на нагретой подложке и последующее образование пленки ВТСП-фазы.^{2, 24} В качестве летучих соединений чаще всего используют β -дикетонаты металлов. Использование новых металлоорганических летучих соединений, разработанных отечественными учеными,^{2, 24, 177–179} позволило существенно улучшить характеристики и расширить возможности метода MOCVD в целом.

Тонкие пленки ВТСП, полученные этим методом, не уступают по своим характеристикам пленкам, полученным физическими методами. К несомненным преимуществам метода MOCVD в первую очередь следует отнести универсальность в отношении состава получаемых материалов, возможность нанесения однородных по составу и толщине одно- и двусторонних пленок на детали сложной конфигурации и большой площади, включая непрерывное напыление пленки на длинномерный металлический носитель — ленту.¹⁷⁶ В отличие от физических методов распыления (где требование высокой производительности установки связано с высокой энергией потока частиц распыляемого вещества и, как следствие, с опасностью нарушения морфологии и стехиометрии уже образовавшейся пленки), в рассматриваемом методе повышение производительности достигается за счет увеличения давления пара летучего вещества и/или увеличения скорости потока газа-носителя. К другим достоинствам метода MOCVD относятся: возможность достижения более высоких скоростей осаждения (до нескольких миллиметров в час) при сохранении высокого качества пленки, использование вместо высоковакуумной установки проточной установки, функционирующей при давлениях 10^{-3} –1 атм, простота и дешевизна оборудования в сравнении с физическими методами, гибкость процесса на этапе отладки технологического режима, в первую очередь, за счет плавного изменения состава паровой фазы.

Проблемой №1 для всех методов получения тонких пленок и метода MOCVD в том числе является «симбиотическая» проблема выбора подложек. Подложки должны быть достаточно химически инертными, чтобы предотвратить загрязнение ВТСП-фазы посторонними компонентами, дешевыми и доступными. К тому же материал подложки должен обладать рядом специфических физических свойств: иметь достаточно малое (<2%) рассогласование параметров кристаллической решетки с осаждаемой пленкой, чтобы обеспечить эпитаксиальный рост; коэффициенты термического расширения (КТР) подложки и ВТСП-фазы должны быть близки, чтобы избежать образования микротрещин в пленке вследствие сжимающих и особенно растягивающих воздействий при изменении температуры; фазовые переходы типа двойникового могут существенно ухудшить морфологию пленки, поэтому такие переходы должны быть исключены; для использования получаемых пленок в микроэлект-

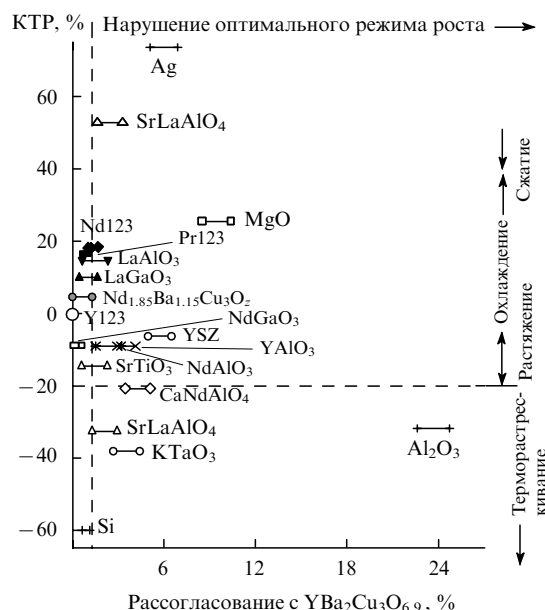


Рис. 26. Свойства материалов подложек для осаждения тонких пленок ВТСП.

ронике и в микроволновых устройствах необходимо, чтобы подложки имели низкие диэлектрическую проницаемость и тангенс диэлектрических потерь.

К сожалению, практически ни одна из известных подложек полностью не удовлетворяет всем перечисленным требованиям (рис. 26). В качестве подложки чаще всего используют SrTiO_3 , NdGaO_3 и LaAlO_3 .¹⁷⁹ В последнее время крупные монокристаллы Y123, Nd123 применяют для гомоэпитаксии фаз R123 ВТСП-пленок,¹⁸⁰ однако такие монокристаллические подложки являются сверхпроводниками, а не диэлектриками, для них характерен переход тетрагональная — ромбическая фаза (тетра — орто-переход) с образованием двойниковой структуры. Более перспективно использование не сверхпроводящих тетрагональных твердых растворов типа $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, в которых не происходит двойникового. Диэлектрические монокристаллы $\text{Nd}_{1.85}\text{Ba}_{1.15}\text{Cu}_3\text{O}_z$ характеризуются высокой степенью ромбичности и отсутствием тетра — орто-перехода, имеют близкие КТР и высокое согласование параметров с ВТСП-пленками фаз R123, низкую степень нестехиометрии по кислороду, поэтому они также перспективны для применения в качестве подложек.^{80, 81, 181}

Вторая, химическая, проблема, возникающая при реализации метода MOCVD, состоит в управлении катионной и анионной стехиометрией пленки. Процесс осаждения из газовой фазы имеет инконгруэнтный характер и зависит от целого ряда факторов: температуры, общего давления, парциальных давлений кислорода, углекислого газа и воды (продуктов окисления органической компоненты используемых соединений), скорости потоков и их распределения в реакторе и над подложкой, общего состава и однородности смешения летучих компонентов в газовой фазе и т.д. Наиболее перспективный путь регулировки состава пара — мгновенное испарение смеси летучих веществ из одного источника. Этого достигают двумя методами:²⁴ используя аэрозоль, полученный из раствора металлоорганических соединений в органическом растворителе (диглим), или импульсным испарением микропорций смеси металлоорганических соединений с ленточного питателя.

В первом методе сильно влияние паров растворителя на процесс осаждения пленок: наблюдается термический эффект окисления растворителя, понижение парциального давления кислорода, повышение парциального давления углекислого газа и воды. Используя результаты термодинамического

анализа, можно свести эти эффекты к минимуму и оптимизировать условия осаждения пленки в реакторе с холодными стенками и индукционным нагревом подложки.^{2,24,179} При $p_{\text{CO}_2} < 10^{-5}$ атм и $T < 800^\circ\text{C}$ препятствий для образования фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ нет. С помощью аэрозольного источника можно достичь высоких скоростей осаждения, при этом обеспечивается¹⁷⁷ хорошая воспроизводимость состава и морфологии пленок R123 и Bi2212.

Второй метод состоит в нанесении на транспортную ленту из стекловолна каплей органического раствора, содержащего летучие комплексные соединения металлов в заданном соотношении. Пар, образующийся при импульсном нагреве ленты в вакуумной камере, направляется к подложке. Можно легко менять количество веществ, испаряющихся за один импульс, а также состав пара от импульса к импульсу. Данный метод оказался чрезвычайно удобным для получения многослойных пленочных структур сложного химического состава.^{182,183}

Третья проблема, появляющаяся только при использовании метода MOCVD, заключается в целенаправленном поиске веществ, обладающих высокой и воспроизводимой летучестью. Обычно наибольшие трудности связаны с переносом бария через паровую фазу. Комплексы бария олигомеризованы как в твердой, так и в паровой фазе из-за координационной ненасыщенности ионов Ba^{2+} и высокой ионности связи барий–кислород. С целью стабилизации дипивалоилметаната бария используют аддукт дипивалоилметана с фенантролином, который насыщает координационную сферу бария, благодаря чему переход такого комплекса в пар происходит количественно.^{2,24}

Четвертая, технологическая, проблема связана с необходимостью создания оптимальной морфологии пленки. Так, при исследовании влияния различных факторов на ориентацию пленок обнаружено, что введение избытка соединений висмута и меди при росте ВТСП-пленок Bi2212 способствует формированию *c*-ориентированных пленок, в то время как введение избытка щелочноземельного элемента приводит к *a*-ориентации.¹⁷⁷ Указанное явление связано с тем, что избыток висмута и меди приводит к образованию равновесной жидкой фазы или, по меньшей мере, смещает фигуративную точку состава к областям, где должен присутствовать расплав. Это повышает подвижность компонентов пленки и способствует формированию термодинамически более предпочтительной *c*-ориентации, в то время как в условиях кинетического контроля реализуется *a*-ориентация. Данный факт подтверждается экспериментами по жидкофазной эпиксии.¹²⁰ В общем случае морфология (поликристаллическость, планарность, ориентация пленки, наличие микровключений несверхпроводящих фаз, микротрещин и пр.) зависит от множества технологических факторов, которые должны быть тщательно оптимизированы.

Среди наиболее актуальных задач MOCVD-технологии, требующих практического решения, можно выделить следующие: нанесение пленок $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на бикристаллические подложки (SrTiO_3 , сапфир) и формирование на их основе джозефсоновских структур (логисторы, SQUID-магнетометры (Superconducting Quantum Interferometer Device) и пр.), получение ВТСП-пленок на подложках большой площади (диаметром до 70 мм), решение проблемы двустороннего нанесения пленок *in situ*, достижение высоких сверхпроводящих характеристик тонких ВТСП-пленок на традиционных для электронной техники подложках (R-сапфир, Si) с использованием высококачественного буферного слоя CeO_2 .¹⁸⁴

В последнее время внимание исследователей привлекают пленки состава R123, где R — «легкие» РЗЭ, а также эффекты стабилизации метастабильных фаз (см. П.1) и усиления критических токов в твердых растворах. Другая актуальная задача, в решении которой технология CVD бесспорно окажется ключевой, — получение толстых пленок с высокой

токонесущей способностью на покрытых буферным слоем гибких металлических лентах из никеля и его сплавов, текстурированных посредством прокатки и отжига (RABiTS — Rolling Assistant Biaxially Textured Substrates).¹⁷⁶

3. Крупнокристаллическая керамика и монокристаллы

а. Особенности материалов на основе крупнокристаллической керамики

Реальная структура. Создание любого материала, как правило, базируется на концепции реальной структуры с несколькими иерархическими уровнями.^{185,186} Микроуровнем

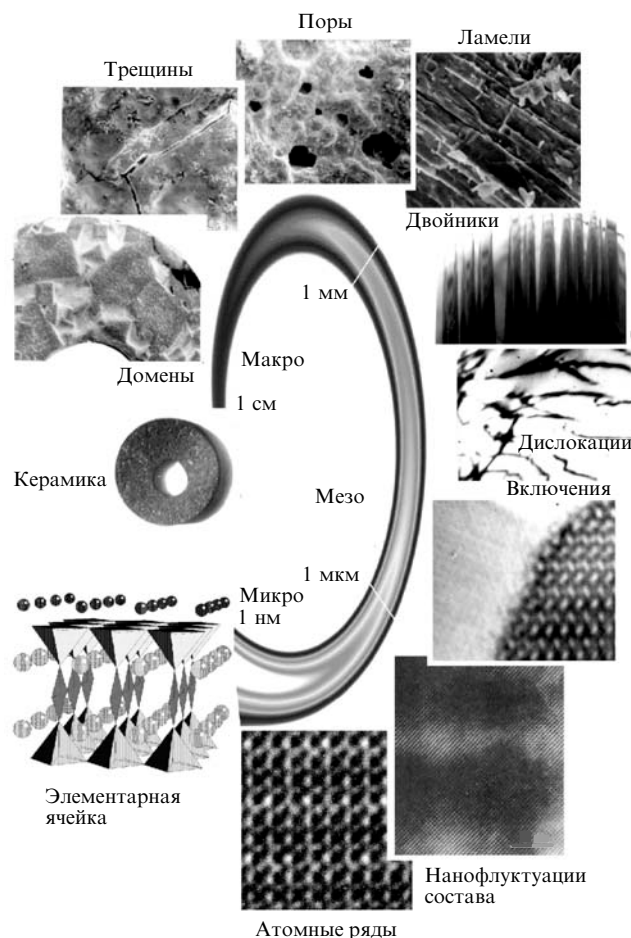


Рис. 27. Уровни реальной структуры крупнокристаллической керамики.

Макроуровень (10^{-3} – 10^{-2} м), поры, трещины, домены, керамика; мезоуровень (10^{-6} – 10^{-3} м), включения, дислокации, двойники, ламели; микроуровень (10^{-10} – 10^{-6}): элементарная ячейка, атомные ряды, наноплюктуации состава. Керамика — внешний вид образца ВТСП $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; домены — макроскопические псевдомонокристаллические участки сверхпроводника; трещины — макротрещины, образовавшиеся в результате термического шока; поры — каналы, возникшие в результате обмена вещества сверхпроводника с кислородом из окружающей газовой атмосферы во время процесса плавления–кристаллизации; ламели — сросшиеся пластинчатые кристаллиты; двойники — двойниковые дефекты, образовавшиеся в результате окисления сверхпроводника; дислокации — сеть дислокаций; включения — граница раздела частицы несверхпроводящей фазы (Y_2BaCuO_5) и сверхпроводящей матрицы; наноплюктуации состава — микроскопические неоднородности химического состава сверхпроводника; атомные ряды — ряды атомов кристаллической ячейки вдоль выбранного направления; элементарная ячейка — фрагмент кристаллической структуры.

структурной организации ВТСП, ответственным за их фундаментальные свойства, является базовая кристаллическая структура, мезоуровнем — отдельные кристаллиты, которые всегда несовершенны и разделены протяженными дефектами на более мелкие субкристаллиты (блоки мозаики, области когерентного рассеяния), макроуровнем — ансамбли кристаллитов (зерен, гранул) и пор. Сложившиеся к настоящему времени представления о сложной структуре «расплавных» образцов СП-керамики иллюстрирует рис. 27.^{9, 11, 55, 187–191}

Основным микроструктурным мотивом крупнокристаллической керамики является ансамбль крупных (в зависимости от условий синтеза достигающих 0.5–5 см) псевдомонокристаллических образований, разделенных высокоугловыми границами. Каждое такое образование не является истинным монокристаллом, а представляет собой пакет тонких (5–50 мкм) пластин $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — ламелей, у которых отношение длины к толщине составляет ~ 1000 . Пластинки, расположенные параллельно друг другу, разделены малоугловыми границами, «прозрачными» для критического тока. Необходимо отметить, что реальная структура расплавных ВТСП-материалов характеризуется наличием различных протяженных дефектов — границ двойников, ультрадисперсных включений несверхпроводящих фаз, различных типов микро- и макротрещин, возникающих из-за низких пластичных свойств фазы $\text{RbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, а также повышенной концентрации дислокаций. В принципе важен учет всех уровней организации структуры ВТСП-материалов. Между тем в литературе^{187–191} детально рассмотрены лишь состав, структура границ и природа разных дефектов, хотя следует учитывать и такие параметры, как пористость и плотность керамики, а также размер кристаллитов и пор.

Реальную структуру расплавных ВТСП-материалов можно уподобить крупнодоменной системе, обладающей ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, т.е. значительно более высокими интегральными сверхпроводящими характеристиками, обусловленными специфическим механизмом кристаллизации перитектического расплава.^{9, 11} Так, вследствие увеличения общей плотности образцов в результате кристаллизации устраняются перколяционные затруднения для протекания тока, характерные для образцов, полученных твердофазным синтезом. Из «псевдомонокристаллических доменов» формируются макроскопические образования с потенциально высокими значениями циркулирующего внутри них критического тока. Наконец, наличие большого числа дефектов структуры (включений, дислокаций, малоугловых границ) способствует возникновению новых центров пиннинга.⁶ К сожалению, в материалах с расплавной предысторией только «ламельный» уровень структуры формируется самопроизвольно и характеризуется высокими сверхпроводящими параметрами. Остальные иерархические уровни структуры могут быть сформированы только при использовании специальных технологий.

Методы создания новых центров пиннинга. Важнейшим этапом при получении материалов с высокой способностью к левитации является создание эффективных центров пиннинга магнитного потока, позволяющих существенно увеличить значения плотности критического тока J_c внутри зерен. Методы решения этой задачи можно условно разделить на физические и химические.

В настоящее время наиболее высокие значения J_c удалось получить на образцах сверхпроводящей керамики, облученных потоком частиц с высокой энергией. Наиболее эффективно облучение образцов потоком нейтронов или тяжелых ионов, создающих в материале радиационные дефекты кластерного типа (треки) размером 20–100 нм.^{192, 193} При этом значение J_c увеличивается пропорционально дозе облучения. Однако данный способ обработки технически сложен, к тому же ему присущи такие недостатки как наличие остаточной радиации в материале и возможность радиационной дегра-

дации образцов при дозах облучения, превышающих оптимальные.

Более перспективны химические методы, позволяющие вводить в объем частиц фазы 123 несверхпроводящие высокодисперсные включения.^{194–203} Последними чаще всего бывают частицы фазы Y_2BaCuO_5 , являющейся промежуточным продуктом кристаллизации.^{194–197} Результаты изучения пиннинга^{6, 9, 11} дают основание предполагать, что изменение J_c зависит от содержания и дисперсности фазы Y_2BaCuO_5 , причем сами по себе частицы этой фазы не являются центрами пиннинга, а основной вклад вносит межфазная граница фаза 123–фаза 211 и дефекты, возникающие на этой границе. При введении цирконатов, титанатов, станнатов, металлического никеля, оксида урана-235, последующий радиоактивный распад которого ведет к «внутреннему» облучению сверхпроводящей матрицы, также появляются новые центры пиннинга (см. рис. 4).

Типы межкристаллитных границ. Создание эффективных центров пиннинга играет важную роль и при получении ВТСП-материалов с высокими значениями транспортного критического тока. Однако наибольшее значение в данном случае имеет совершенство межкристаллитных границ и их «прозрачность» для протекания тока. Как отмечалось выше, оксидные сверхпроводники имеют аномально низкие значения длины когерентности (ξ). В силу этого между кристаллитами возникают два типа связей: сильные связи (обычные межзеренные фазовые контакты типа межкристаллитных перешейков) и слабые связи (представляющие собой в общем случае нарушение фазовой непрерывности, протяженность которой сопоставима с величиной ξ). Причиной возникновения фазового разрыва могут быть: образование областей локального нарушения стехиометрии, возникновение аморфных областей на границах кристаллитов или появление микротрещин, а также высокая кристаллографическая анизотропия ВТСП и пространственная разориентация кристаллитов.^{204–206}

Появляющийся на ранней стадии кристаллизации расплава ансамбль формирующихся кристаллитов состоит из зародышей, ориентированных в направлении оси c , но разориентированных в плоскости ab в соответствии с механизмом образования фазы 123. При последующем росте и коалесценции частиц такого ансамбля образуются высокоугловые границы, параллельные оси c , и поворотные границы, перпендикулярные оси c . Максимальные транспортные характеристики будут получены в том случае, если ток пройдет через границы обоих типов без существенных потерь. С учетом этого была предложена модель «кирпичной стены» прохождения транспортного тока через ВТСП-материал.²⁰⁷ Согласно данной модели, для протекания высокого транспортного тока важное значение имеют поворотные границы, образующие максимальную поверхность контакта между кристаллитами.

Однако модель «кирпичной стены» не учитывает прохождение тока через высокоугловые границы вдоль плоскости ab . В соответствии с моделью «железнодорожных стрелок»²⁰⁸ между зернами имеются высокоугловые границы, но достаточно велико и относительное количество межкристаллитных связей, для которых токовая «прозрачность» сохраняется, что не вызывает существенных потерь тока при его прохождении. Эти связи обеспечивают протекание тока через межкристаллитные границы вместе с током, проходящим через поворотные границы, которые образуют максимальную поверхность контакта между кристаллитами, формируют трехмерную сверхпроводящую сетку. Подобный механизм наиболее характерен для висмутсодержащих ВТСП. Вероятно, он может быть постулирован и для иттрийсодержащих поликристаллических сверхпроводников.

Таким образом, значение плотности критического тока при протекании через межкристаллитную границу определяется в основном взаимной пространственной ориентацией

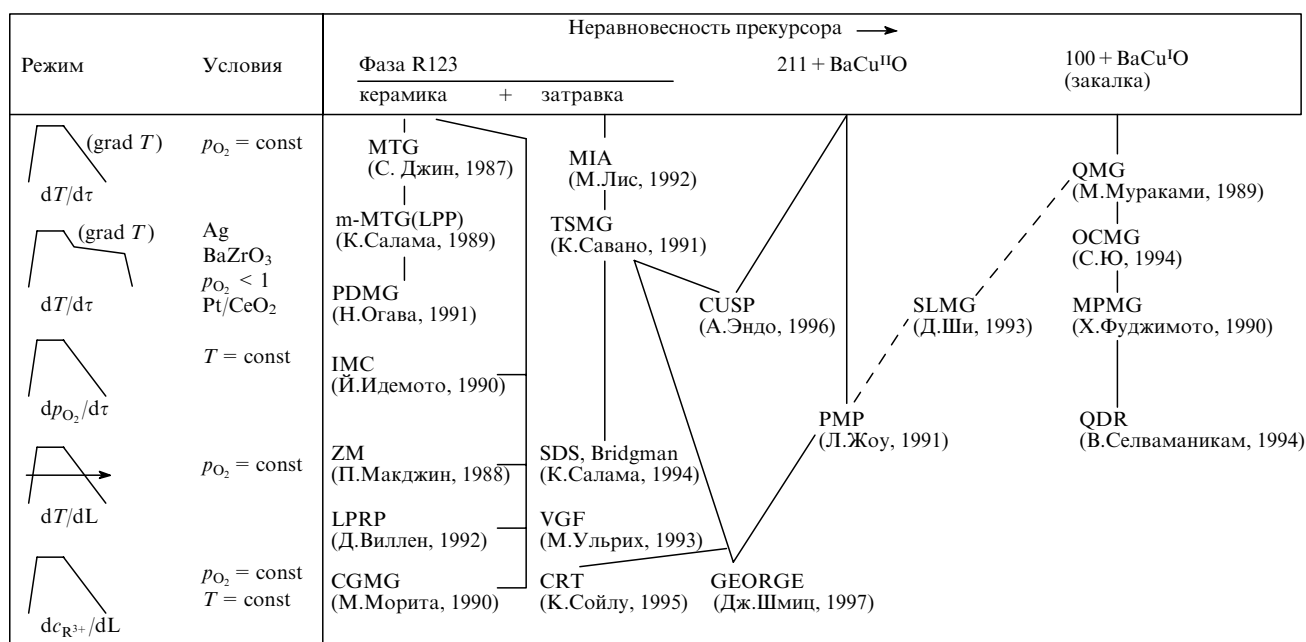


Рис. 28. Расплавные методы получения крупнокристаллической керамики.

образующих ее кристаллитов. Тем не менее в работе²⁰⁹ высказано предположение о том, что в общем случае J_c зависит лишь от площади «сильносвязанных» участков межкристаллитной границы. Очевидно, что вероятность «сильной связи» между двумя взаимно ориентированными (текстурированными) кристаллитами значительно выше, чем в случае их взаимной разориентации. По данным работы²⁰⁹ и в последнем (неблагоприятном) случае высокое значение J_c может сохраняться. Результаты исследований^{176, 210} подтверждают этот вывод, свидетельствуя о наличии высокоугловых границ с низкой энергией. Таким образом, при рассмотрении проблемы транспортного критического тока в применении к массивному образцу вступают в силу вероятностные факторы.^{9, 55, 128, 129}

б. Практические методы получения

Крупнокристаллическая керамика не может быть химически и структурно однородным материалом, она представляет собой композит, практически важные сверхпроводящие свойства которого значительно лучше, чем у высокооднородных образцов и монокристаллов. Таким образом, переход к расплавным методам явился, по существу, революцией в технологии ВТСП-керамики, поскольку он открыл путь к техническому использованию сверхпроводящих керамических материалов.

Минимизация размеров включений вторичных фаз. На рис. 28 представлена классификация расплавных методов получения ВТСП с учетом их наиболее важных особенностей, включая химический тип исходного прекурсора, механическую предысторию и режим термообработки. В развитии расплавных методов прослеживаются определенные тенденции, которые закономерно привели к созданию материалов с высокими сверхпроводящими характеристиками. К этим тенденциям следует отнести:^{7–11}

1) последовательное изменение характера высокотемпературной обработки с целью повышения неравновесности всех стадий процесса;

2) использование методов синтеза, ведущих к получению более однородных и дисперсных исходных оксидных порошков;

3) применение прекурсоров, находящихся в различных исходных состояниях, и введение различных добавок.

В первом случае в основном старались уменьшить продолжительность обработки образцов при максимальных температурах. Это позволило предотвратить интенсивный рост частиц вторичных фаз выше температуры перитектики, и, по-видимому, явилось одной из причин перехода от классического метода MTG (Melt Textured Growth) к его модифицированному варианту — LPP (Liquid Phase Processing).

В методе QMG (Quenched Melt Growth) предусмотрено «химическое» усиление степени неравновесности системы, при котором фаза 211 образуется в области термодинамической стабильности не за счет относительно медленного распада $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ «снизу», а в результате быстрого взаимодействия Y_2O_3 с расплавом «сверху». Описанные в работе²¹¹ опыты по сверхбыстрому охлаждению капель высокотемпературного расплава $Y_2O_3 + L$ в вакуумированной вертикальной металлической трубе являются, видимо, одной из наиболее удачных попыток технического осуществления этого метода.

Важной альтернативой методу QMG может служить введение добавок, например платины (метод PDMG, Platinum Doped Melt Growth)²¹² или диоксида церия.²¹³ При этом образование и распад платиносодержащих малоустойчивых сложных оксидов ($Ba_4CuPt_2O_9$, $R_2Ba_2CuPt_2O_8$, $R_2Ba_3CuPtO_{10}$ и др.), по-видимому, не только оказывают воздействие на процессы зародышеобразования, но и тормозит рост отдельных граней кристаллитов фазы 211, что приводит к изменению их формы и размеров, а также предотвращает коалесценцию в более крупные агрегаты.²¹³

В ряде методов, например, таких как MPMG (Melt Powder Melt Growth), PMP (Powder Melt Process), используют дополнительный помол как исходных реагентов, так и промежуточных продуктов синтеза с целью повышения степени их диспергирования и однородности смешения.^{6, 214} Авторы статьи¹⁹⁷ сделали успешную попытку использовать высокоомогенную смесь купрата бария и оксида меди с оксидом иттрия, имитирующую фазовый состав QMG-образцов (метод SLMG — Solid Liquid Melt Growth). Еще одной, принципиально новой модификацией этого же метода является направленная рекристаллизация аморфизированного закаленного расплава при температурах на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже температуры перитектического распада фазы 123 (метод QDR — Quench and Directional Recrystallization), при

которой достаточно быстро (за 3–5 мин) образуются фаза 123 и ультрадисперсная «зеленая» фаза, причем высокой степени текстуры сверхпроводящей керамики удается достичь за счет стандартных приемов зонной плавки с пониженной температурой горячей зоны.²¹⁵

Позитивный эффект описанных выше нововведений становится более понятен, если учесть многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие, что размер частиц фазы 211 связан с предысторией системы, несмотря на экстремальные условия синтеза.^{9, 173, 216, 217} Причиной этого считают возможность промежуточного образования перегретого метастабильного (конгруэнтного) расплава фазы 123, распад которого на расплав и фазу 211 существенно облегчается на различных дефектах структуры, в основном на границах зерен, количество которых намного больше в мелкокристаллическом материале. Избыточная «зеленая» фаза может служить ингибитором роста граней фазы 123 при спекании, а это приведет к более мелкозернистой структуре.²¹⁷ При добавлении Pt и/или CeO_2 изменяется поверхностная энергия на границе фазы 211–расплав и формируются частицы фазы 211 другой морфологии (иглообразной формы). В соответствии с рассмотренным выше механизмом это облегчает диспергирование анизотропных частиц фазы 211 движущимся фронтом кристаллизации и, в конечном итоге, получают более мелкодисперсные включения фазы 211 в матрице фазы 123 (см. табл. 3). В методике, рассмотренной в работе²⁰⁰, состав композита регулировался путем экстракции избыточного BaCuO_2 из стехиометрического образца фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пористой подложкой, состоящей из Y_2BaCuO_5 (метод LPRP — Liquid Phase Removal Process).

Таким образом, из анализа литературных данных следует,^{9, 11, 55} что одним из основных путей модифицирования «расплавных технологий» и одновременно критерием их эволюции является повышение дисперсности и однородности распределения частиц вторичных фаз. Влияние фазы 211 на микроструктурные и функциональные характеристики образцов носит комплексный характер. От этих фаз зависят полнота протекания процессов кристаллизации, прочность материала, морфология зерен сверхпроводника и появление новых центров пиннинга. В конечном итоге все это и приводит к существенному улучшению функциональных параметров получаемых материалов.

Роль газовой атмосферы. Газообмен с окружающей средой, как отмечалось выше, играет важную роль при получении ВТСП-материалов. Изменение парциального давления кислорода позволяет решить ряд важных задач: во-первых, понизить температуру кристаллизации и обеспечить совместимость расплава с легкоплавкой подложкой; во-вторых, модифицировать способ создания пересыщения путем плавного изменения парциального давления кислорода, что может привести к более контролируемому протеканию процесса и к уменьшению количества примесей в конечном продукте; в-третьих, исключить «вспенивание» и деформацию материала, подвергающегося расплавной обработке; в-четвертых, обеспечить контроль ширины области гомогенности и упорядочения катионов для твердых растворов на основе фазы 123.

Влияние парциального давления кислорода на технологические процессы получения ВТСП-материалов мало исследовано.^{13, 218–222} В работах^{218, 219} наблюдали понижение температуры перитектического плавления фазы 123 при пониженном содержании кислорода, а также возникновение легкоплавких эвтектик²²⁰ с участием Cu(I) (при 770–800°C). Это позволило понизить²²⁰ температуру выращивания монокристаллов фазы 123 (до $\sim 910^\circ\text{C}$ при $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$ Па), а также получить^{13, 221, 222} толстые пленки с подслоем из серебра ($T_{\text{пл}}(\text{Ag}) \approx 960^\circ\text{C}$) и достаточно плотные поликристаллические объемные образцы. Оригинальным синтетическим методом является проведе-

ние изотермической кристаллизации путем медленного повышения парциального давления кислорода:^{218, 220} процесс начинается при низких парциальных давлениях и заканчивается в чистом кислороде (метод IMC — Isothermal Melt Crystallisation).

Очевидно, что плотность сверхпроводящих материалов должна быть максимальной; однако при использовании «расплавных» технологий в процессе кислородного обмена образцы меняют линейные размеры и форму,^{9, 11, 55, 129} что приводит к увеличению их объема и появлению развитой системы пор, от которых крайне сложно избавиться. Данная проблема обычно рассматривается применительно к висмут-содержащим ВТСП-лентам в серебряной оболочке.²³ Для ВТСП-материалов систем R-Ba-Cu-O этот эффект, к сожалению, практически не изучен, хотя он также играет негативную роль, особенно при получении материалов с высокими транспортными характеристиками. Эксперименты показывают,^{9, 129} что основными факторами, влияющими на кислородный обмен между образцом и газовой фазой, являются фазовый состав, химическая однородность, относительное содержание Cu(I) в твердой фазе, парциальное давление кислорода и способ прессования образца.

В настоящее время получение монокристаллов и плавленной керамики в инертной атмосфере широко используется при синтезе фаз 123 с «легкими» РЗЭ (La, Nd, Sm, Eu). Это обусловлено в первую очередь необходимостью уменьшения степени замещения бария на РЗЭ в твердом растворе (для повышения температуры его перехода в сверхпроводящее состояние).^{7, 8}

Формирование монокристаллической структуры. Учитывая рассмотренные выше модели межзеренных границ, можно предположить, что для создания ВТСП с высоким транспортным критическим током наиболее благоприятно получение текстурированных материалов.^{223–231} Попытки создания сверхпроводящей керамики с ориентированной структурой (в виде пластин или прутков) основаны на традиционных приемах текстурирования, таких как медленное охлаждение в однородном температурном поле ($\text{grad } T = 0$), медленное охлаждение в градиентном температурном поле ($\text{grad } T > 0$) без перемещения образца (разновидности метода Бриджмена: VGF — Vertical Gradient Freezing, SDS — Seeded Directional Solidification), градиентная кристаллизация с перемещением горячей зоны (метод зонной плавки ZM — Zone Melt), использование затравок (метод TSMG — Top Seeded Melt Growth), а также нетрадиционных методов, например кристаллизации вдоль концентрационного градиента (процесс GEORGE — Geometrically Organized Growth Evaluation, CGMG — Constitutional Gradient Melt Growth).

Создание искусственных центров образования и роста фазы 123 является действенным методом контроля зародышеобразования. Такие центры формируются при введении единичных относительно крупных затравок из РЗЭ-аналогов фазы 123, имеющих более высокую температуру перитектического распада.²²³ В качестве затравок обычно используют Sm123 ($T_p \approx 1050^\circ\text{C}$) и Nd123 ($T_p \approx 1080^\circ\text{C}$). Кристалл затравки, как правило, помещают на верхнюю часть плотной заготовки (таблетки или стержня) и проводят цикл плавление–кристаллизация, для чего используется температурный градиент или движение вдоль образца высокотемпературной зоны. Затравка с более высокой температурой плавления инициирует образование основной фазы вдоль фронта кристаллизации, это приводит к появлению гигантских псевдомонокристаллических доменов, размеры которых сопоставимы с размерами самого образца.^{7, 8, 224–226}

Интересно, что ориентация образующихся псевдомонокристаллов практически совпадает с ориентацией кристалла затравки, поэтому легко контролировать направление роста фазы 123. По-видимому, данный факт обусловлен эпитаксиальным характером процесса на гранях кристалла затравки, имеющего близкие параметры элементарной

ячейки. Нередко наблюдаемое образование доменов различной ориентации свидетельствует о сложности реального механизма.⁸ Авторы статьи²²⁵ предложили покрывать «нерабочую» поверхность образцов, кристаллизующихся с затравкой, соединениями, образующими фазу Yb123, которая имеет более низкую температуру перитектического распада и предотвращает кристаллизацию на боковой поверхности таблетки. В ряде работ советуют вводить в качестве затравки монокристаллы таких соединений, как оксид магния, титанат стронция, однако из-за химического взаимодействия расплава с затравкой и образования буферного слоя продуктов реакции эпитаксии не наблюдается, и эффективность введения затравки резко снижается.^{6,7}

При введении затравки в момент начала кристаллизации расплава в процессе его охлаждения можно получить крупнокристаллические образцы высокого качества. Модификацией этого приема является CUSP-метод (Constant Undercooling Solidification Processing) — изотермическая кристаллизация фазы 123 после введения в горячую зону затравочного кристалла.^{8,226} К сожалению, осуществить введение множества ориентированных затравок, анизотропно распределенных в объеме образца и необходимых для создания соответствующей текстуры ВТСП-материала, технически сложно (метод CRT — Composite Reaction Texturing).²²⁷ К настоящему времени этот прием реализован в единичных случаях, когда множественные затравки вводились либо в объем, либо на поверхность образца.²²⁸

При термоманитном текстурировании^{229,230} (метод MIA — Magnetically Induced Alignment) используют атомы РЗЭ, обладающие высоким магнитным моментом (Gd, Dy, Ho). Степень магнитного текстурирования образцов, полученных даже при обычном спекании, возрастает пропорционально величине приложенного магнитного поля. Эффективность этого приема увеличивается при кристаллизации из расплава и достигает оптимума в полях выше 1 Тл.²³⁰

Следует отметить оригинальный метод CGMG, в котором движущей силой кристаллизации является градиент концентрации РЗЭ в расплаве, появляющийся в результате варьирования концентрации РЗЭ (например, Yb и Y) с различными температурами перитектического распада.²³¹ По мнению авторов статьи²²⁸, этот метод может быть положен в основу разработки технологии получения длинномерных текстурированных материалов, включая ленты с покрытием из высокоориентированной фазы 123.

Химическое модифицирование и создание эффективных центров пиннинга. Новый метод получения ВТСП-материалов при пониженном парциальном давлении кислорода (0.1–1 мол.% O₂ — метод OCMG (Oxygen Controlled Melt Growth)) развит в работах^{7,232}. Метод основан на том, что РЗЭ, обладающие наибольшими радиусами (в частности, Nd, Sm, Eu, Gd), способны образовывать твердые растворы типа R_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O₇. При кристаллизации из расплава при пониженном парциальном давлении кислорода степень замещения бария существенно уменьшается и значительно повышается температура перехода в сверхпроводящее состояние (до 95–96 К).^{7,8,76,86,88} Этот факт также связывают⁸⁸ с возможным катионным упорядочением в кристаллической решетке, например с образованием пар ионов неодима в позициях бария, что приводит к уменьшению разупорядоченности в подрешетке кислорода. В то же время в такой сверхпроводящей матрице могут проявиться участки с флуктуациями химического состава. Такие участки — эффективные центры пиннинга, поскольку при ненулевом магнитном поле сверхпроводимость в них резко подавляется, следствием чего является пик-эффект (см. рис. 4).^{7,8}

Преимущество созданных таким образом центров фиксации вихрей Абрикосова по сравнению с точечными дефектами состоит в том, что химические модуляции структуры наиболее эффективны в области относительно высоких температур (температура кипения жидкого азота), которые

соответствуют режиму эксплуатации ВТСП-материалов. Образование именно таких центров пиннинга, не наблюдавшихся для фаз Y123 — основное преимущество OCMG-метода, позволяющего получать сверхпроводящие материалы с рекордными характеристиками.⁷

Появление подобных центров пиннинга в различных моделях может быть обусловлено следующими причинами:^{7,8,76,232–234} случайными флуктуациями отношения Nd:Ba в сверхпроводящей матрице из-за локальных флуктуаций температуры, p_{O_2} и состава расплава при росте псевдомонокристаллических доменов для метода OCMG; появлением квазиупорядоченной наноструктуры в результате спинодального распада твердого раствора при послекристаллизационном отжиге; образованием кластеров, вакансий кислорода и границ двойников при общем неоднородном распределении кислорода в сверхпроводящей матрице; появлением высокодисперсных включений фаз R422 (R_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}) и перераспределением катионов между матрицей и этими несверхпроводящими включениями; антиструктурными дефектами, возникающими при (возможном) взаимном обмене ионов Nd³⁺ и Ba²⁺ между соответствующими кристаллографическими позициями (см. П.12).

Авторы работ^{233,234} связывают появление пик-эффекта во всех фазах R123 (включая R = Y) с наличием локальных кислород-дефицитных областей с T_c, пониженной по сравнению с T_c основной матрицы. Предполагается,²³³ что этот эффект усиливается благодаря примесям (например, из материала тигля), которые уменьшают подвижность кислорода и способствуют его неомогенному распределению. Выдвинута гипотеза⁹³ о том, что неомогенность распределения кислорода в Y123-материалах может быть результатом спинодального распада раствора, образованного фазами YBa₂Cu₃O₆ и YBa₂Cu₃O₇.

Альтернативная модель,^{7,8,91,92} связывающая пик-эффект в материалах на основе фаз R123 (R = Nd, Sm, Eu, Gd) с флуктуациями катионного состава, в принципе, не противоречит предыдущей модели, поскольку рассматривает колебания катионного состава как первичное явление, приводящее к побочному эффекту — неомогенному распределению кислорода. Отмечено,^{7,8,92} что пик-эффект может контролироваться различными технологическими факторами, включая температуру послекристаллизационного отжига, степень окисления образцов, а также введение нескольких легирующих РЗЭ.

в. Методы выращивания монокристаллов

В отличие от поликристаллических материалов в технологии монокристаллов стремятся вырастить химически и структурно однородный кристалл заданного размера, формы, химического состава, с контролируемым низким уровнем дефектов и примесей. Это обеспечивает возможность его использования для фундаментальных или прикладных целей, например в структурном анализе,^{17,235,236} спектроскопии,^{237,238} исследованиях диффузии кислорода,^{154,157} атомно-силовой микроскопии,^{7,8,12} в определении фундаментальных физических констант¹⁹ и т.д.^{8,239}

Анизотропия скорости роста кристалла вдоль его кристаллографических направлений сложным образом зависит от природы РЗЭ и условий кристаллизации.⁸ Это может быть связано как с кристаллографической анизотропией и различной энергией граней, так и с различным механизмом их роста. В свою очередь, анизотропия роста приводит к изменению морфологии и формы кристалла в целом. Так, кристаллы, полученные спонтанной кристаллизацией,^{126,240,241} обычно представляют собой тонкие пластинки с наименьшей толщиной вдоль направления $\langle 001 \rangle$, поскольку при высоких скоростях охлаждения (кинетический контроль) скорость роста граней $\{100\}$ примерно в пять

раз выше скорости роста граней {001}. При уменьшении скорости охлаждения расплава до $0.5\text{--}1.0\text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$ получают толстые призмы-параллелепипеды и даже изометрические кристаллы.²⁴¹ В этих условиях кроме граней {100}, {010} и {001} растут грани {101}, {011} и {111}, т.е. рост происходит квазиравновесно (термодинамический контроль).¹²⁶

Достаточно низкие пересыщения характерны для метода вытягивания затравочного кристалла из переохлажденного расплава.^{8, 114, 239, 242} Большую роль при росте подобных монокристаллов начинают играть такие факторы, как гидродинамические условия в расплаве, распределение температур и концентраций около растущего кристалла (см. П.13). Контролируя скорость вытягивания с учетом анизотропии роста, можно получать различные «объемные» монокристаллы: ^{8, 114, 239, 243} пирамидальные с расширяющимся основанием, крупные изометрические с малым углом скоса ребер, пирамидальные с «вогнутой» нижней гранью, цилиндрические. Другие методы кристаллизации дают возможность получить монокристаллы в виде игл, пластинок и параллелепипедов.^{244–249} Таким образом, в настоящее время можно вырастить ВТСП-кристаллы практически любой желаемой формы.

Природа РЗЭ существенно влияет на процессы кристаллизации из расплавов. В частности, введение «легких» РЗЭ может вызвать цепь взаимосвязанных изменений характеристик: повышение «геометрической» стабильности 123-фаз → повышение термической и термодинамической стабильности → повышение температуры перитектического распада и увеличение энтальпии растворения фаз R123 в расплаве → повышение растворимости РЗЭ и уменьшение наклона кривой ликвидуса вблизи температуры перитектического распада, уменьшение вязкости и ускорение диффузии компонентов в расплаве. В результате фазы R123 с легкими РЗЭ (особенно Nd, Sm) при заданной степени переохлаждения расплава должны быстрее кристаллизоваться по сравнению с такими фазами с «тяжелыми» РЗЭ (Y, Yb и др.), что облегчает получение¹¹⁴ более крупных кристаллов Nd123, Sm123 и т.д. Предсказываемые закономерности в скорости роста фаз 123 с различными РЗЭ действительно реализуются на практике, что видно из сравнения скоростей роста вдоль направления вытягивания кристаллов, выращенных по модифицированному методу Чохральского:^{8, 114}

| Фаза | Y123 | Y123 | Pr123 | Nd123 |
|------------------------------------|-------------|----------|--------|--------|
| Среда | Воздух | Кислород | Воздух | Воздух |
| Скорость роста, мм·ч ⁻¹ | 0.075–0.108 | 0.16 | 0.1 | 0.24 |

В работе¹¹⁴ для ускорения роста кристаллов смешанной фазы 123 (Y,R) расплав легировали самарием или неодимом.

К сожалению, преимущества использования легких РЗЭ при выращивании монокристаллов и получении «расплавной» керамики сочетаются со сложностью контроля химического состава продуктов в силу существования катионной нестехиометрии фаз 123 именно с легкими РЗЭ. Упрощенное рассмотрение процесса кристаллизации в рамках квазибинарной системы $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5\text{--Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ возможно лишь для «точечной» фазы Y123 (рис. 29). Для систем с областями твердых растворов⁸ фигуративная точка C° исходного состава попадает из области расплава L или двухфазной области 422–L ($\text{PrBaO}_3\text{--L}$) перитектического расплава (при T_b), содержащего при повышенных температурах частицы «вторичных фаз», в двухфазную область R123ss–L, в которой составы равновесных твердой ($c(ss)$) и жидкой ($c(L)$) фаз связаны коннодами при температуре $T_s < T_b$ ($T_b > T_p$).

Важнейшую роль при установлении взаимосвязи между реальными составами жидкой и твердой фаз в стационарном состоянии роста кристалла играет соотношение коэффициентов диффузии катионов в расплаве. Очевидно, что близость

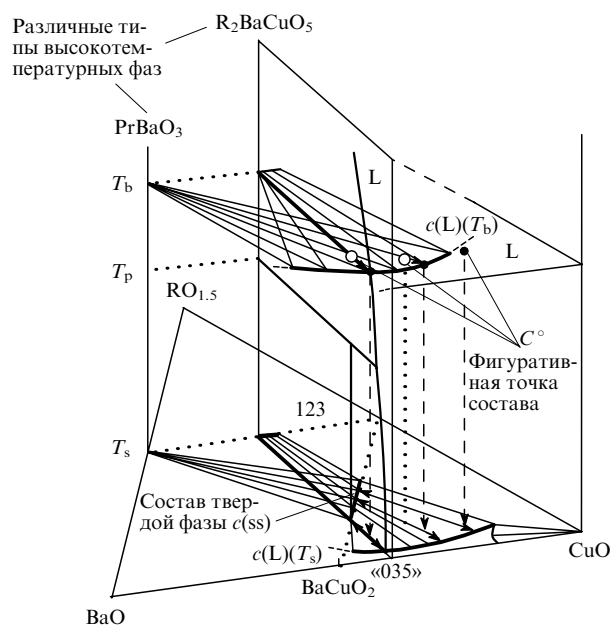


Рис. 29. Надсолидусные фазовые диаграммы и рост монокристаллов ВТСП.

этих коэффициентов способствует выбору конноды, наиболее близкой к равновесной; если коэффициент диффузии любого из катионов мал по сравнению с коэффициентами других катионов, то реальная коннода смещается относительно равновесной.⁸ Как правило, различия между коэффициентами диффузии не столь велики и использование равновесных фазовых диаграмм позволяет с достаточной степенью точности (количественно) предсказать составы кристаллизующихся при данных условиях фаз.

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что значительное увеличение объема монокристаллов фаз R123 и повышение их совершенства²⁵⁰ возможны при использовании модифицированного метода Чохральского — вытягивания затравки из переохлажденного расплава (методики SRL-CP — Solute Rich Liquid-Crystal Pulling и TSSG — Top Seeded Solution Growth).⁸ Этот метод универсален; он позволяет выращивать крупные монокристаллы практически любой фазы R123 ($R = Y, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$) и твердых растворов^{8, 80, 81, 114, 251} $(R^1R^2)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($R^1 = Y, R^2 = \text{Sm}, \text{Nd}$), а также $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_{3-y}\text{Ga}_y\text{O}_z$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Zn}_y\text{O}_z$ и др. Согласно данным работы²⁵², методом плавающей зоны при пониженном парциальном давлении кислорода (метод TSFZ — Top Seeded Floating Zone)⁸ можно получить сверхпроводящие кристаллы Pr123 (см. П.14).

В последнее время большое внимание уделяется разработке методов выращивания монокристаллических вискеро (усов) ВТСП.^{76, 244, 253–256} Например, кристаллы в форме вискеро выращены в системах с областями твердых растворов типа Bi–Sr–Ca–Cu–O (см.^{254–256}) и R–Ba–Cu–O ($R = \text{Sm},^{244} \text{Nd}$ (см.⁷⁶)). Известно, что подобные кристаллы проявляют уникальные электрофизические²⁵³ и механические²⁵⁷ свойства.

4. Получение длинномерных композитных материалов

Практически все рассмотренные выше ВТСП-материалы (за исключением монокристаллов) являются композитами, в состав которых помимо сверхпроводящей матрицы входят несверхпроводящие фазы, определяющие специфические свойства и области применения конкретного композита. Так, высокодисперсные порошки, полученные методами

Таблица 4. Прогресс в получении монокристаллов фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$. 8, 114, 126, 239–256

| R | Режим роста монокристаллов | | тигель | P_{O_2} , атм | охлаждение, °C | $\gamma_{охл}$, °C·ч ⁻¹ | Размеры кристалла, ^a мм × мм × мм | T_c , К | Примечание | Ссылки |
|---|---|---|------------------------------------|-----------------|----------------|---------------------------------------|---|---|---|--------|
| | флюс | | | | | | | | | |
| Метод получения — спонтанная кристаллизация | | | | | | | | | | |
| Y | «YBa ₄ Cu ₁₀ O _x » ~4 ат.% Y, 30 ат.% Ba, 66 ат.% Cu Y : Ba : Cu = 1 : 6 : 18 Y : Ba : Cu = 1 : 18 : 45 64% Y123 – 36%(7BaCuO ₂ + 11CuO) 0.13(1/6)YBa ₂ Cu ₃ O _y – 0.87(0.28BaO + 0.72CuO) + 1 мас.% BaF ₂ KCl : NaCl (1 : 1) + 5 мас.% AgNO ₃ 1.5 мол.% Y123, 2CuO · BaCuO ₂ 10 мол.% R123, флюс эвтектического состава | — | 0.21 | — | 4–15 | 4 × 4 × 0.5 | — | 249 | | |
| | | Al ₂ O ₃ | 0.21 | 1010–960 | 0.5 | 5 × 5 × 2 | 88 | 126 | | |
| | | Al ₂ O ₃ с полированными стенками | 0.21 | 1000–970 | 0.1–0.4 | 5 × 4 × 1.5 | 90 | Осцилляции температуры | 251 | |
| | | ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ | 0.21 | 990–950 | 0.3–0.8 | 5 × 3 × 0.7 | 93.2 | — | 246 | |
| | | Y ₂ O ₃ | 0.21 | 1050–970 | 0.5 | 4.3 × 4.3 × 3.6 | 91 | Градиент температуры | 241 | |
| Y, Pr | BaZrO ₃ , пл. 98.5% | Al ₂ O ₃ | 0.21 | 1000–900 | 2 | 20 × 10 × 0.5 | 93 | — | 119 | |
| | | Al ₂ O ₃ | 0.21 | 1030–850 | 1 | 12 × 10 × 1 | 90 | — | 245 | |
| | | ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ | 5 · 10 ⁻³ → 0.2 | 910 | за 50 ч | 5 × 5 × 0.1 | 92 | $T = 910^{\circ}\text{C} = \text{const}$ | 220 | |
| | | BaZrO ₃ , пл. 98.5% | 0.21 | 1005–950 | 0.7 | 2 × 2 × 0.5 | 91 | — | 248 | |
| | | ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ | 0.05 | 1030–950 | — | 4 × 4 × 4 | 94.8 | — | 126 | |
| Метод получения — зонная плавка | | | | | | | | | | |
| La, Nd, Sm | Nd : Ba : Cu = 1 : 4 : 6–1 : 29 : 66 | — | 10 ⁻² –10 ⁻⁴ | — | — | — | 3 × 1.5 × 1.5 (монокристаллические зерна) | 90 | Скорость движения зоны 0.4–1 мм · ч ⁻¹ | 8 |
| Nd | Nd : Ba : Cu = 1 : 7.6 : 21.5 | — | 0.001 | — | — | — | Ø 3 × 32 | 94 | Скорость движения зоны 0.46–0.50 мм · ч ⁻¹ , | 110 |
| Метод получения — вытягивание затравки из раствора в расплаве (модифицированный метод Чохральского) | | | | | | | | | | |
| Y | 0.15(1/6)YBa ₂ Cu ₃ O _y –0.85(0.3BaCuO ₂ –0.7CuO) | Al ₂ O ₃ | 0.21 | 930 | за 17 дн | 8 × 6 × 5 | 90 | Вращение тигля 2–8 об · мин ⁻¹ | 118 | |
| Y, Sm, Nd | 211 + 0 : 3 : 5, 5 : 36 : 59 | Y ₂ O ₃ | 0.21 | 1000 | — | 8 × 8 (5) | 89 | Скорость вытягивания 0.2 мм · ч ⁻¹ , скорость вращения затравки 120 об · мин ⁻¹ | 8 | |
| Y | 211 + 0 : 3 : 5 | Y ₂ O ₃ , Ø 100 мм | 0.21 | 1002–997 | — | 14 × 14 × 14 (угол скоса граней <25°) | 92 | Скорость вытягивания 0–0.14 мм · ч ⁻¹ , скорость вращения затравки 120 об · мин ⁻¹ | 8 | |
| Nd | 211 + 0 : 3 : 5, 5 : 36 : 59 | Y ₂ O ₃ | 1.0 | 1015 | — | 19.8 × 19.5 (16.5) | 92.7 | Скорость вытягивания 0.05 мм · ч ⁻¹ , скорость вращения затравки 70–120 об · мин ⁻¹ , охлаждение в N ₂ | 114 | |
| | (~0.84–1.98) ат.% Nd, (28.49–28.16) ат.% Ba, (70.67–69.86) ат.% Cu | SnO ₂ | 0.21 | 1030–960 | 0.5 | 22 × 15 × 3 | 92 | Скорость вращения тигля 15 об · мин ⁻¹ , легирование Ga | 251 | |
| | Nd : Ba : Cu = 0 : 0.78 : 1 | Nd ₂ O ₃ | 0.21 | 1058–1070 | за 67 ч | 24 × 24 (21) | 95 | Скорость вытягивания затравки 0.1–0.25 мм · ч ⁻¹ , скорость вращения затравки 70–120 об · мин ⁻¹ | 114 | |

^a Числа в скобках — высота пирамидального кристалла.

химической гомогенизации, обычно представляют собой смесь различных фаз и легирующих добавок. В паре пленка–подложка сильно взаимное влияние компонентов этой пары друг на друга. Крупнокристаллическая керамика также представляет собой композит, содержащий вторичные фазы в качестве включений в сверхпроводящую матрицу.

Типичным примером промышленных сверхпроводящих композитов являются ВТСП-ленты в серебряной оболочке.^{16, 23, 54} Для предотвращения терморезистивной неустойчивости таких лент стремятся создавать многожильные провода, в которых исчезновение сверхпроводимости из-за локального перегрева выше T_c вызовет обтекание резистивного участка по соседним сверхпроводящим жилам. В качестве материала сверхпроводящих жил применяют висмут- или, реже, таллийсодержащие ВТСП, которые пластичней и гораздо легче образуют высокоориентированную микроструктуру, чем материалы на основе фаз R123 (см.^{258–263}). Кроме того, достаточно низкая температура плавления висмутсодержащих ВТСП обеспечивает более разнообразный выбор металлов и сплавов для создания внешней оболочки.

Один из наиболее распространенных материалов для внешней оболочки — серебро. Оно пластично, имеет высокую электро- и теплопроводность, относительно доступно, не вызывает понижения температуры перехода ВТСП в сверхпроводящее состояние и служит своеобразной мембраной, осуществляющей обмен кислородом между сверхпроводником внутри ленты и газовой атмосферой вне ее. В отношении массообмена оксидами висмута, кальция, стронция и меди такая система является закрытой. Кроме того, стенки серебряной ленты могут способствовать зародышеобразованию и ориентированному росту зерен на прилегающих к оболочке участках ВТСП,^{23, 54, 263} особенно если это ленты с планарной (плоские ленты) или псевдоодномерной (многожильные провода) геометрий. Для улучшения прочностных характеристик оболочки часто используют эффект дисперсионного упрочнения, например, за счет образования микроструктур MgO в матрице серебра при окислении сплавов типа серебро–магний кислородом воздуха.

Основное требование к сверхпроводящим лентам в серебряной оболочке — высокая токонесущая способность. Для ее достижения необходимо, в первую очередь, добиться совершенной взаимной ориентации высокоанизотропных кристаллитов сверхпроводника, исключить слабые связи между ними, а также предотвратить негативное влияние вторичных фаз и газовыделения при перитектическом плавлении или высокотемпературном отжиге, способных вызвать неоднородное протекание тока по сечению ленты, локально нарушить оптимальную ориентацию зерен ВТСП, и даже перекрыть устье жилы размером 1–30 мкм.

Оптимальную микроструктуру обычно получают при варьировании состава, внешней газовой атмосферы и термического режима отжига. Для этого необходимо детальное знание фазовых диаграмм.^{53, 54, 69, 263} Для достижения высоких транспортных характеристик в ВТСП-лентах целесообразно также использовать методы химической гомогенизации при получении высокодисперсных однородных порошков для заполнения серебряных трубок, подвергающихся в дальнейшем пластической деформации; современные методы создания композиционного материала («порошок в трубе», «труба в трубе», «стержень в трубе» и т.д.); термомеханическую обработку (многократную протяжку и прокатку), в результате которой длина серебряной трубки с порошком увеличивается в несколько десятков раз, что приводит к существенному повышению плотности сверхпроводящей жилы внутри ленты и вынужденной ориентации зерен ВТСП вдоль оси деформации; низкотемпературный вакуумный отжиг, оптимизирующий содержание кислорода внутри ленты и предотвращающий возникновение в ней «пузырей».

Таким образом, в настоящее время существуют технологии, позволяющие получать ленты с микроструктурой, близкой к требуемой. Вместе с тем остается нерешенной принципиальная проблема, связанная с резким уменьшением критических токов при повышении температуры или напряженности внешнего магнитного поля (см. рис. 4) для висмутсодержащих ВТСП по сравнению с другими типами ВТСП (в первую очередь фазами R123). Поэтому температуры эксплуатации висмутсодержащих лент понижены до температуры кипения жидкого водорода (20 К), хотя соответствующие значения T_c (90–110 К) лежат выше точки кипения дешевого хладагента — жидкого азота (77 К), — эффективно использующегося при работе с другими типами ВТСП.

Наиболее перспективный путь увеличения плотности критического тока для висмутсодержащих ВТСП-материалов связан с созданием композитов с однородно распределенными микровключениями несверхпроводящих фаз, полученных из собственных компонентов системы или при введении совместимых с ВТСП чужеродных фаз.^{264–270} В табл. 5 приведены основные характеристики полученных таким образом композитов для гомологов 2212 и 2223 висмутсодержащих ВТСП. Как видно, наиболее заметный положительный эффект обнаруживается при использовании цирконатов и станнатов, хотя существует достаточно большой набор фаз, совместимых с ВТСП-матрицей, которые не приводят к значительному снижению ее T_c и не подавляют динамику образования ВТСП. Физические измерения при этом свидетельствуют об улучшении стабильности сверхпроводящих характеристик композита.²⁷⁰ Очевидно, что это

Таблица 5. Химическая совместимость фаз и сверхпроводящие характеристики композитных материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, легированных несверхпроводящими оксидами.^{264–270}

| Элемент (A) | Растворимость, моль A/моль 2212 | | | Фаза в матрице 2212, содержащая A | | | T_c , К (2212) | Пиннинг ^a |
|-------------|---------------------------------|------------|----------|---|----------------|--------------------|------------------|----------------------|
| | в 2212 | в расплаве | T , °C | состав | размер, мкм | состояние | | |
| Zr | <0.05 | <0.05 | 1300 | SrZrO_3 | 0.2 | в 2212, агломерат | 93 | 0.092 |
| Hf | <0.05 | <0.05 | 1300 | SrHfO_3 | — | — | 93 | — |
| Sn | <0.03 | <0.05 | 1300 | $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SnO}_3$ ($x \approx 0.1$) | 0.2 | в 2212, агломерат | 90 | 0.074 |
| Mg | <0.05 | <0.1 | 1300 | $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x \approx 0.1$) | 1.0 | в 2212 | 92 | 0.021 |
| Al | <0.03 | 0.05 | 900 | $\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Al}_2\text{O}_6$ | 2–5 | в 2212, агломерат | 90 | 0.026 |
| | | | | $\text{BiSr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_z$ | 2–5 | — | — | 0.016 |
| Ga | 0.15 | 0.8 | 900 | $\text{Sr}_{1.3}\text{Ca}_{1.7}\text{Ga}_2\text{O}_6$ | 20 | между зернами 2212 | 80 | — |
| | | | | $\text{Bi}_{0.2}\text{SrCa}_{0.8}\text{Ga}_2\text{O}_z$ | 10 | — | — | — |
| | | | | $\text{Bi}_{1.7}\text{Sr}_{2.3}\text{Ca}_{0.6}\text{Cu}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_z$ | — | — | — | — |
| In | <0.05 | <0.1 | 900 | $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_4$ ($x \approx 0.55$) | 0.5×5 | в 2212, агломерат | 82 | — |

^a ΔM (60 К, 10 мТл)/ ΔM (5 К, 1 Тл), где ΔM — ширина петли гистерезиса; для нелегированной фазы это отношение составляет 0.01.

перспективное направление исследований будет развиваться и в дальнейшем.

V. Практические применения высокотемпературных сверхпроводников

Практическое применение ВТСП-материалов открыло новые перспективы для микроэлектроники, медицины, в области создания эффективных систем накопления и передачи энергии и для промышленности в целом.^{7, 8, 15, 16}

Использование ВТСП-пленок позволило создать пилотные образцы систем и устройств связи нового поколения, в том числе электромагнитные экраны, модуляторы, антенны, коммутаторы и фильтры СВЧ- и импульсных сигналов, многослойные пленочные структуры, включающие помимо слоев ВТСП слои диэлектриков, сегнетоэлектриков и нормальных металлов. Такие пленки позволили разработать болометры миллиметрового, субмиллиметрового и инфракрасного диапазонов излучений, принципиальные схемы сверхбыстродействующих компьютеров, а также чувствительных медицинских томографов и сверхчувствительных диагностических устройств, способных реагировать даже на изменения психического состояния человека (измерительные устройства, использующие эффект Джозефсона).

Реальные возможности практического применения имеют ВТСП-ленты с высокими сверхпроводящими характеристиками. Они могут использоваться для создания сверхмощных магнитов и линий бездиссипативной передачи энергии. Ленты в серебряной оболочке уже могут выпускаться промышленностью в необходимом объеме. Широкое применение этих лент ограничивает пока их относительно высокая стоимость. Тем не менее многие пилотные проекты и тестовые линии уже действуют.

Крупнокристаллические ВТСП и монокристаллы используются в настоящее время как в научных так и в технических целях. Потребности исследователей в крупнокристаллических ВТСП-материалах удовлетворены, тогда как техника полностью может быть обеспечена необходимой продукцией лишь в перспективе. Прогресс в получении плавной керамики и монокристаллов происходил за счет выбора наиболее перспективных составов и методов получения ВТСП. Критериями успеха считают размер и совершенство монокристаллов, способствующие повышению T_c кристаллической матрицы. В случае плавной керамики к подобным критериям относят дисперсность включений частиц фазы 211 и достигаемую плотность критического тока, характеризующую микроструктуру материала.

Перспективы использования ВТСП на основе фазы 123 связаны с тем, что наиболее удачные и практически удобные методы в этом случае могут быть применены для получения объемных изделий достаточно простой формы. Подобные образцы можно разделить на два класса. К первому относятся образцы, обладающие высокой способностью экранировать внешнее магнитное поле или выталкиваться им, что может быть охарактеризовано силой левитации, зависящей от плотности внутрикристаллитного критического тока; другой класс составляют образцы ВТСП-материалов с высокими значениями транспортного (межкристаллитного) тока. Изделия из таких керамик в перспективе могут найти применение для производства постоянных магнитов с «вмороженным» магнитным потоком, поездов на магнитной подушке (проект MAGLEV), механических (ротационных) аккумуляторов энергии на основе левитирующих маховиков (flying wheels), подшипников, вращающихся практически без силы трения, эффективных, экономичных моторов, сверхмощных генераторов и трансформаторов, магнитных сепараторов руды, сверхпроводящих реле и быстродействующих ограничителей предельно допустимого тока, мощных бездиссипативных тоководов, медицинских томографов, мощных магнитных систем для термоядерного синтеза и ускорителей

элементарных частиц (Токамак нового поколения) и, наконец, магнитогидродинамических генераторов.

Крупные монокристаллы ВТСП могут использоваться для приготовления подложек, применяющихся в технологии тонких пленок и микроэлектронике. Такие подложки и материалы должны иметь близкие параметры элементарных ячеек и коэффициенты термического расширения; подложки должны способствовать эпитаксиальному росту пленок. Все кристаллохимические и термомеханические параметры ВТСП-кристаллов подложек могут быть достаточно точно отъюстированы за счет использования твердых растворов с различными замещениями позиций иттрия и бария.

Отметим, что российские ученые в исследованиях по ВТСП большое внимание уделяют фундаментальным научным аспектам проблемы. Именно эта особенность отечественной химии ВТСП будет, на наш взгляд, способствовать созданию практических важных и конкурентоспособных разработок в области ВТСП-материалов.

Приложение

П.1. В работе²⁷¹ обнаружено присутствие в тонких пленках фазы R123 метастабильной ромбической фазы BaCu_3O_4 ($a = 10.986(3)$, $b = 5.503(1)$, $c = 3.923(1)$ Å), для стабилизации которой важно образование когерентной границы раздела с окружающей ВТСП-матрицей. Распад BaCu_3O_4 , как отмечается, происходит, если толщина пленки превышает ~ 0.3 мкм.

П.2. Расхождения в определении пределов нестехиометрии по кислороду в BaCuO_{2+z} могут быть связаны с образованием оксикарбонатов (например, $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48} \cdot (\text{CO}_3)_6\text{O}_{87.9}$ (см.²⁷² и др.)) или с ошибочным отношением к этой фазе образцов другого катионного состава.^{273, 274} В работе²⁷³ проведена надежная термодинамическая оценка системы Ba–Cu–O. Нестехиометрия по кислороду в фазах Ba_2CuO_3 , BaCuO_2 , $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ обсуждена также в работе^{274–276}.

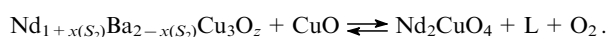
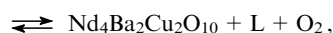
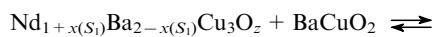
П.3. Низкотемпературный распад $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ рассмотрен в работе²⁷⁷. Установлено, что для поликристаллических образцов высокого качества ($T_c = 94$ K) деградация сверхпроводящих свойств в интервале температур 450–750°C происходит нелинейно в зависимости от температуры «старения» и времени низкотемпературной изотермической выдержки. Отмечено, что длительная выдержка при 400–600°C в течение 450 ч на воздухе может привести лишь к незначительному падению T_c после полного окисления образца ($T_c = 89$ K), в то время как отжиг при 700°C в течение всего 165 ч понижает T_c на 11 K.

П.4. Структура низкотемпературной (окисленной) модификации фазы $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_x$ была недавно впервые надежно определена на основе данных рентгеновской, электронной, нейтронной дифракции, ИК-спектроскопии и спектроскопии КР в работе²⁷⁸.

Методами дифракции нейтронов, дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии КР, ядерной гамма-резонансной спектроскопии и рентгеноспектрального анализа структуры было подтверждено, что окисление фазы $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (в отличие от окисления $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) может происходить за счет «одномерной» диффузии кислорода вдоль оси b структуры. Этот процесс сопровождается фазовым переходом второго рода с появлением центра инверсии (пространственная группа высокотемпературной модификации $Amm2$, в то время как низкотемпературная модификация имеет группу $Ammm$ ²⁷⁸), упорядочением кислородной подрешетки и парным зигзагообразным смещением атомов меди из идеальных позиций в центрах перовскитоподобных блоков структуры, вероятно, из-за «сжатия» структуры вдоль длинной оси c при вхождении в структуру дополнительных атомов кислорода.²⁷⁹

П.5. Обсуждение переноса заряда между сверхпроводящими плоскостями и диэлектрическим блоком на основе данных структурного анализа и спектроскопии КР можно найти также в работах^{278, 280}.

П.6. Составы с минимальной $x(S_1)$ и максимальной $x(S_2)$ степенями замещения в твердом растворе $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ фиксированы при заданном парциальном давлении кислорода, поскольку они отвечают инвариантным пятифазным равновесиям (число степеней свободы равно $4 - 5 + 2 - 1 = 0$)



Соответственно фиксированы и температуры превращений, что создает оптимальные условия для достижения указанных степеней замещения. Так, в работе²⁸¹ было экспериментально установлено существование определенного температурного диапазона (985–1030°C), оптимального для получения при $p_{O_2} = 0.21$ атм фазы $NdBa_2Cu_3O_z$ с $T_c \approx 94$ К.

П.7. Одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся в настоящее время универсальных подходов к компьютерному моделированию процессов кристаллизации ВТСП-систем является концепция фазовых полей в многокомпонентной системе с несколькими фазами (концепция PFCMS — Phase Field Concept for Multiphase Systems).²⁸² В классических моделях зародышеобразования граница кристалла и жидкости считается бесконечно тонкой. В модели PFCMS предполагается, что переходная область между кристаллом и жидкостью, имеет определенную толщину, что, очевидно, является шагом вперед при фундаментальном обобщении механизма кристаллизации. В модели вводится также дополнительная непрерывная функция, называемая фазовым полем, которая играет роль параметра порядка для идентификации областей жидкого и твердого состояния. Так, в простейшем случае одной твердой фазы в расплаве фазовое поле может быть описано функцией $p(x, t)$, значения которой варьируют от 0 до 1: $p(x, t) = 1$ означает, что в точке с координатой x в момент времени t система находится в твердофазном состоянии, а $p(x, t) = 0$ соответствует жидкости. Граница раздела описывается всеми значениями $p(x, t)$ между 0 и 1. Минимизируя плотность свободной энергии системы, авторы работы²⁸² пришли к следующему уравнению для функции фазового поля,

$$\tau \left[\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) \right] = \varepsilon \nabla^2 p(x, t) - f'(p) + m(p, T, c),$$

включающему большинство физически важных параметров процесса затвердевания, таких как коэффициент градиента (свободной) энергии ε ; скорость движения фронта кристаллизации — с помощью зависящей от направления функции τ , описывающей анизотропный или фасетный рост; производную $f'(p)$ потенциала, определяющего стабильность фазовой границы в равновесных условиях, а также движущую силу процесса $m(p, T, c)$, пропорциональную степени отклонения от термодинамического равновесия, которая должна включать в себя температурную зависимость $T(x, t)$ и концентрационный профиль распределения компонентов (c). Необходимость включения функции c обусловлена диффузионными процессами, в частности, скоростью растворения твердых фаз в расплаве.

П.8. Механизм роста подобных игольчатых кристаллов в изотермических условиях в настоящее время окончательно не выяснен, однако данное явление не наблюдается в случае РЗЭ иттриевой группы, фазы R123 которых не образуют областей твердых растворов замещения бария на РЗЭ. Установлено, также,²⁸¹ что причина роста игл непосредственно связана с особенностями фазовой диаграммы системы $Nd-Ba-Cu-O$, в частности, с увеличивающимся отклонением состава равновесной фазы твердого раствора $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с ростом температуры в сторону $x > 0$. В

этом случае фаза $x = 0$ при нагревании претерпевает распад с образованием твердого раствора с $x \approx 0.1$, несверхпроводящей фазы $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ и расплава L. Состав жидкой фазы L может не соответствовать в начальный момент равновесному составу, что обеспечивает движущую силу для роста кристаллов фаз $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ и $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ не только в изотермических условиях, но, по-видимому, даже при повышении температуры (отметим, что при росте монокристаллов ВТСП обычно используют охлаждение расплава).

П.9. Достичь однофазности образцов ртутьсодержащих ВТСП, а тем более роста ртутьсодержащих кристаллов, технически достаточно сложно из-за очень высокой летучести ртути и ее соединений. Поэтому факт получения ампульным синтезом кристаллов наиболее перспективного гомолога Hg1223 с уникальными физическими характеристиками²⁸³ представляет значительный интерес. Монокристаллы $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_z$ ($n < 4$) с $T_c \approx 130$ К были получены в автоклаве под давлением 10–15 тыс. атм аргона спонтанной кристаллизацией из флюса PbO или $BaCuO_2-CuO$ в тигле из стабилизированного диоксида циркония (температура кристаллизации $930 < T < 1070^\circ\text{C}$).^{284, 285} При введении рения, стабилизирующего структуру, удается также получить монокристаллы гомологов $Hg_{0.75}Re_{0.22}Ba_2Ca_5Cu_6O_{15}$ ($T_c = 100$ К) и $Hg_{1-x}Re_xBa_2 \cdot Ca_6Cu_7O_{16+4x+y}$ ($T_c = 84$ К).⁶⁸

П.10. Уникальность приведенной на рис. 22 гетероструктуры ВТСП–магнит²⁸⁶ заключается в том, что она состоит из двух перспективных и интенсивно исследуемых в последнее время фаз с нелинейными электрофизическими свойствами — сверхпроводящих купратных и манганитных с эффектом гигантского магнитосопротивления. Такие гетероструктуры перспективны для использования в микроэлектронике.

Одним из примеров устройств, созданных с использованием традиционных элементов (ВТСП-пленки и диэлектрической подложки) является микрополосковый резонатор, нанесение сверхпроводящей пленки в котором производилось на две стороны микрокристаллической подложки с помощью химических методов осаждения.²⁸⁷

П.11. Фазы типа $RBa_2Cu_3O_z$ могут быть синтезированы за времена порядка 10–30 мин при температурах 500–550°C, если используется механоактивированная и «декомпозируемая» смесь реагентов $Y_4Ba_3O_9$ и CuO , подвергнутая «теплому» прессованию (250°C).²⁸⁸

П.12. Образование антиструктурных дефектов в подрешетках бария и неодима в полностью окисленной фазе $NdBa_2Cu_3O_{6.9}$ с низким значением температуры перехода в сверхпроводящее состояние было обнаружено недавно методами рентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КР в работе²⁸⁹.

П.13. Купратный расплав как высокотемпературный растворитель характеризуется плотностью $4.8 - 5.4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ с минимумом, наблюдающимся для эвтектического состава 28 мол.% BaO : 72 мол.% CuO.²⁹⁰ Поверхностное натяжение и вязкость таких расплавов имеют одинаковый характер температурной зависимости и возрастают с увеличением концентрации BaO.²⁹⁰ Выше 955°C коэффициент поверхностного натяжения расплава составляет $\sim 0.3 - 0.6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитанные радиусы единиц вязкого течения позволяют предположить слабоионную природу расплавов и слабую степень агрегированности присутствующих в расплаве ионов. Расплавы обладают смешанной (преимущественно электронной) проводимостью.

При обсуждении лимитирующих стадий роста монокристалла из жидкости (в частности, модифицированным методом Чохральского) следует рассматривать два обстоятельства. Во-первых, это стационарный рост монокристалла, для которого на границе раздела твердой и жидкой фаз должно сохраняться условие баланса количества R_2O_3 во

флюсе и количества R_2O_3 , необходимого для осаждения R123 на грань кристалла. Во-вторых, процесс кристаллизации может характеризоваться относительно большим приграничным пересыщением по R_2O_3 (в так называемом граничном слое) из-за кинетических затруднений роста грани. Приняв ряд условий, авторы работы⁸ предложили для первого случая формулу скорости роста грани (v), учитывающую диффузию Y^{3+} в расплаве.

$$v = \frac{D_L^{2/3} \omega^{1/2} [(T_b - T_p)/m_L^{211} + (T_p - T_i)/m_L^{123}]}{1.6v^{1/6}(c_s^{123} - c_i)},$$

где D_L — коэффициент диффузии от фазы-источника Y_2O_3 (Y_2BaCuO_5), контактирующей с расплавом при температуре T_b , к грани кристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (температура перитектического распада T_p), который растет из расплава при температуре T_i ; ω — угловая скорость вращения кристалла; m_L^{211} и m_L^{123} — тангенсы угла наклона касательной к кривой ликвидуса выше и ниже T_p ; v — кинематическая вязкость расплава; c_s^{123} и c_i — соответственно концентрации Y^{3+} в твердой фазе (кристалл) и расплаве около растущего кристалла. В отсутствие кинетических затруднений роста грани достигается максимальная скорость $v_{max} \approx 0.36 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$, которая, однако, в 3 раза выше, чем экспериментально наблюдаемая — $0.108 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Данный факт свидетельствует о том, что выращивание монокристаллов фазы Y123 модифицированным методом Чохральского, по-видимому, контролируется не только диффузией компонентов через расплав, но и межфазной кинетикой осаждения Y123.

Гидродинамические условия в экспериментах по выращиванию крупных кристаллов ВТСП и их влияние на морфологические особенности кристаллов $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ детально рассмотрены в работе²⁹¹ с использованием обобщенной методики «безразмерного анализа». Во время выращивания кристаллов модифицированным методом Чохральского диаметр кристалла увеличивается со временем и это непрерывно изменяет условия роста кристалла. В общем случае относительный вклад конвекции за счет температурной разности плотности расплава и за счет вращения кристалла может быть оценен отношением чисел Рейнольдса и Грасгофа. Безразмерная температура

$$\Theta = \frac{T_i - T_{top}}{T_b - T_{top}}$$

поверхности контакта «кристалл–расплав» (T_i) и верхней части тигля (T_{top}), нормированной на общий температурный градиент между нижней (T_b) и верхней частями тигля, оценивается из экспериментальных данных как $\Theta = 0.47Re^{0.028}Pr^{0.041}Gr^{0.019}Dsc^{0.064} + 0.10$ (Dsc — геометрический фактор). В соответствии с этим, для сохранения стационарного режима роста кристалла скорость вращения должна прецизионно контролироваться с учетом увеличения диаметра кристалла в процессе роста, или же должен быть использован тигль большого диаметра.

П.14. Существование сверхпроводящей фазы $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ подтверждается целым рядом проведенных в последнее время исследований, однако этот вопрос все же до сих пор остается дискуссионным.^{292, 293}

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 98-03-32575а и 98-03-32585а), программы «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (проект 9607, направление «Сверхпроводимость»), международной научно-технической программы Министерства науки (проект «Композит»).

Литература

1. *Высокотемпературные сверхпроводники*. (Под ред. Д.Нелсона, М.Уиттингема, Т.Джорджа). Мир, Москва, 1988

2. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 436 (1989)
3. А.Р.Кауль, И.Э.Грабой, Ю.Д.Третьяков. *Сверхпроводимость*, **1**, 8 (1987)
4. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 265 (1991)
5. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 644 (1991)
6. *Melt Processed High-Temperature Superconductors*. (Ed. M.Murakami). World Scientific Publishing, Singapore, 1992
7. M.Murakami, N.Sakai, T.Higuchi, S.I.Yoo. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 1015 (1996)
8. Y.Shiohara, A.Endo. *Mater. Sci. Eng.*, **R19**, 1 (1997)
9. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников. *Сверхпроводимость. Исследования и разработки*, **5–6**, 81 (1995)
10. С.Р.Ли, Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин. *Неорг. материалы*, **29**, 3 (1993)
11. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, С.Р.Ли, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1043 (1994)
12. S.K.Agarwal, A.V.Narlikar. *Progr. Crystal Growth Charact. Mater.*, **28**, 219 (1994)
13. J.L.MacManus-Driscoll. *Adv. Mater.*, **9**, 457 (1997)
14. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин. *Материаловедение*, **8**, 2 (1998)
15. *ISTEC J.*, **11** (1998)
16. B.J.Batlogg, R.Buhrman, J.R.Clem, D.Gubser, D.Larbalestier, D.Liebenberg, J.Rowell, R.Schwall, D.T.Shaw, A.W.Sleight. *J. Supercond.*, **10**, 583 (1997)
17. F.Izumi, E.Takayama-Muromachi. In *High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology*. (Ed. D.Shi). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 81
18. J.M.S.Skakle. *Mater. Sci. Eng.*, **R23**, 1 (1998)
19. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*. (Под ред. Д.М.Гинзберга). Мир, Москва, 1990
20. Yu.G.Metlin, Yu.D.Tretyakov. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1659 (1994)
21. Л.Н.Демьянец. *Успехи физ. наук*, **161**, 71 (1991)
22. *Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Вып. 1*. (Под ред. А.А.Киселева), Машиностроение, Ленинград, 1990
23. E.E.Hellstrom. *J. Met.*, **10**, 48 (1992)
24. О.Ю.Горбенко, В.Н.Фуфлыгин, А.Р.Кауль. *Сверхпроводимость. Исследования и разработки*, **5–6**, 38 (1995)
25. H.Kamerling-Onnes. *Leiden Commun.*, 124 (1911)
26. Дж.Блейкмор. *Физика твердого тела*. Мир, Москва, 1988. С.325
27. H.J.Scheel. In *Handbook of Crystal Growth. Vol. 1a*. (Ed. D.T.J.Hurle). North-Holland, Amsterdam, 1993. P.18
28. М.Декруа, Э.Фишер. В кн. *Сверхпроводимость в тройных соединениях II. Сверхпроводимость и магнетизм*. (Под ред. М.Мейпла, Э.Фишера). Мир, Москва, 1985. С.79
29. J.G.Bednorz, K.A.Müller. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **64**, 189 (1986)
30. И.С.Шаплагин, Б.Г.Кахан, В.Б.Лазарев. *Журн. неорг. химии*, **24**, 1478 (1979)
31. N.Nguyen, J.Choisnet, M.Hervieu, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **39**, 120 (1981)
32. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987)
33. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano. *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 2*, **27**, L209 (1988)
34. Z.Z.Sheng, A.M.Hermann. *Nature (London)*, **332**, 55 (1988)
35. S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, M.Marezio. *Nature (London)*, **362**, 226 (1993)
36. А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Е.М.Копнин, С.Н.Путинин, Р.В.Шпанченко. *Успехи химии*, **64**, 769 (1995)
37. Р.Ф.Керл. *Успехи физ. наук*, **168**, 331 (1998)
38. S.Maeckawa. *Science*, **273**, 1515 (1996)
39. Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. В кн. *Российская наука. Выстоять и возродиться*. Наука, Москва, 1997. С. 167
40. Yu.D.Tretyakov. *Z. Phys. Chem.*, **207**, 93 (1998)
41. Z.Zou, K.Oka, Y.Nishihara, J.Ye. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1074 (1998)
42. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul. *Physica C*, **278**, 49 (1997)
43. J.G.Lin, C.Y.Huang, Y.Y.Xue, C.W.Chu, X.W.Cao, J.C.Но. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 12900 (1995)

44. V.Petrykin, M.Kakihana, Yu.D.Tretyakov. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1998. P. 173
45. J.-H.Choy, S.-J.Kwon, G.-S.Park. *Science*, **280**, 1589 (1998)
46. S.R.Lee, M.S.Kuznetsov, N.P.Kiryakov, D.A.Emelyanov, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **291**, 275 (1997)
47. S.R.Lee, N.P.Kiryakov, D.A.Emelyanov, M.S.Kuznetsov, Yu.D.Tretyakov, V.V.Petrykin, M.Kakihana, H.Yamauchi, Y.Zhuo, M.-S.Kim, S.-I.Lee. *Physica C*, **305**, 57 (1998)
48. R.V.Shpanchenko, M.G.Rozova, A.M.Abakumov, E.I.Ardashnikova, M.L.Kovba, S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Physica C*, **280**, 272 (1997)
49. Л.А.Резницкий. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **6**, 183 (1993)
50. A.P.Mozhaev, S.V.Chernyaev. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1107 (1994)
51. E.B.Rudnyi, V.V.Kuzmenko, G.F.Voronin. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 855 (1998)
52. H.Zhang, H.Sato. *Physica C*, **214**, 265 (1993)
53. P.Majewsky. *Adv. Mater.*, **6**, 460 (1994)
54. W.Zhang, E.A.Goodilin, E.E.Hellstrom, A.Pashitski, D.C.Larbalestier. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 211 (1996)
55. Е.А.Гудилин. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1995
56. М.П.Кузнецов, А.П.Можжаев, М.А.Дикусар, Ю.Д.Третьяков, Н.Я.Филатов, Е.В.Скобцев, В.А.Никоноров, Ф.В.Лоскутов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **8**, 123; 709; 729 (1995)
57. M.Nunez-Regueiro, J.L.Tholence, E.V.Antipov, J.J.Capponi, M.Marezio. *Science*, **262**, 97 (1993)
58. A.Daridon, H.Siegenthaler, F.Arrouy, E.J.Williams, E.Machler, J.P.Locquet. *J. Alloys Compd.*, **251**, 118 (1997)
59. W.Wong-Ng, L.P.Cook, B.Paretzkin, M.D.Hill, J.K.Stalick. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2354 (1994)
60. С.Ф.Пашин, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **2**, 102 (1989)
61. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. (Справочник). Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников.* (Под ред. Р.Г.Гребенщикова). Наука, С.-Петербург, 1997
62. M.Park, M.J.Kramer, K.W.Dennis, R.W.McCallum. *Physica C*, **259**, 43 (1996)
63. K.Osamura, W.Zhang. *Z. Met.*, **84**, 522 (1993)
64. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, G.Lawrence, W.Greenwood. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1998. P. 63
65. С.Р.Ли, Н.П.Киряков, О.А.Плесенкова, Д.А.Емельянов, В.В.Петрыкин, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1765 (1997)
66. S.Reich, D.Veretnik. *Physica C*, **231**, 1 (1994)
67. V.A.Alyoshin, D.A.Mikhailova, E.V.Antipov. *Physica C*, **271**, 197 (1996)
68. H.Schwer, R.Molinski, E.Kopnin, G.I.Meijer, J.Karpinski. *J. Solid State Chem.*, **143**, 277 (1999)
69. И.Е.Аршакян, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **30**, 824 (1994)
70. L.Dimesso, M.Marchetta, G.Calestani, A.Migliori, M.Masini. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 347 (1997)
71. W.Bieger, G.Krabbes, P.Schatzle, L.Zelenina, U.Wiesner, P.Verges, J.Klosowski. *Physica C*, **257**, 46 (1996)
72. V.V.Petrykin, E.A.Goodilin, M.Kakihana, Yu.D.Tretyakov. *Key Eng. Mat.*, **132–136**, 1285 (1997)
73. M.Kambara, Y.Watanabe, K.Miyake, A.Endo, K.Murata. *J. Mater. Res.*, **12**, 2873 (1997)
74. G.Krabbes, W.Bieger, P.Schatzle, U.Wiesner. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 144 (1998)
75. H.Wu, M.J.Kramer, K.W.Dennis, R.W.McCallum. *Physica C*, **290**, 252 (1997)
76. E.A.Goodilin, N.N.Oleynikov, G.Yu.Popov, V.A.Shpanchenko, E.V.Antipov, G.V.Balakirev, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **272**, 65 (1996)
77. Е.А.Трофименко, Д.И.Григорашев, Н.Н.Олейников, В.А.Кецко, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **356**, 208 (1997)
78. E.A.Goodilin, N.Khasanova, X.J.Wu, T.Kamiyama, F.Izumi, S.Tajima, S.Shiohara. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1998. P. 145
79. M.Kambara, M.Tagami, X.Yao, E.Goodilin, Y.Shiohara, T.Umeda. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2116 (1998)
80. E.A.Goodilin, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Physica C*, **289**, 251 (1997)
81. E.A.Goodilin, A.Oka, J.G.Wen, Y.Shiohara, M.Kambara, T.Umeda. *Physica C*, **299**, 279 (1998)
82. В.С.Урусов. *Теория изоморфной смесимости*. Наука, Москва, 1977
83. S.I.Yoo, R.W.McCallum. *Physica C*, **210**, 147 (1993)
84. M.J.Kramer, S.I.Yoo, R.W.McCallum, W.B.Yelon, H.Xie, P.Allenspach. *Physica C*, **219**, 145 (1994)
85. C.U.Segre, B.Dabrowski, D.G.Hinks, K.Zhang, J.D.Jorgensen, M.A.Beno, I.K.Schuller. *Nature (London)*, **329**, 227 (1987)
86. T.Wada, N.Suzuki, A.Maeda, T.Yabe, K.Uchinokura, S.Uchida, S.Tanaka. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **39**, 9126 (1989)
87. D.V.Fomichev, O.G.D'yachenko, A.V.Mironov, E.V.Antipov. *Physica C*, **225**, 25 (1994)
88. M.J.Kramer, A.Karion, K.W.Dennis, M.Park, R.W.McCallum. *J. Electron. Mater.*, **23**, 1117 (1994)
89. E.A.Goodilin, M.F.Limonov, A.Panfilov, N.Khasanova, A.Oka, S.Tajima, Y.Shiohara. *Physica C*, **300**, 250 (1998)
90. M.F.Limonov, E.A.Goodilin, X.Yao, S.Tajima, Y.Shiohara, Y.Kitaev. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **58**, 12368 (1998)
91. T.Egi, J.G.Wen, K.Kuroda, H.Mori, H.Unoki, N.Koshizuka. *Physica C*, **270**, 223 (1996)
92. N.Chikumoto, J.Yoshioka, M.Otsuka, N.Hayashi, M.Murakami. *Physica C*, **281**, 253 (1997)
93. M.Sarikaya, E.A.Stern. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 9373 (1988)
94. Z.Hiroi, I.Chong, M.Takano. *J. Solid State Chem.*, **138**, 98 (1998)
95. *Phase Diagrams of High-T_c Superconductors II*. (Eds T.A.Vanderah, R.S.Roth, H.F.McMurdie). American Ceramic Society, 1997
96. T.Aselage, K.Keefer. *J. Mater. Res.*, **3**, 1279 (1988)
97. R.W.McCallum. *J. Met.*, **41**, 50 (1989)
98. M.Maeda, M.Kadoi, T.Ikeda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1417 (1989)
99. G.Krabbes, W.Bieger, U.Wiesner, K.Fischer, P.Schatzle. *J. Electron. Mater.*, **23**, 1135 (1994)
100. P.Karen, O.Braaten, A.Kjekshus. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 805 (1992)
101. W.Assmus, W.Schmidbauer. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 555 (1993)
102. H.J.Scheel. *MRS Bull.*, (9), 26 (1994)
103. B.J.Lee, D.N.Lee. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 78 (1991)
104. J.Sestak, G.K.Moiseev, D.S.Tzagareishvili. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 97 (1994)
105. V.E.Lamberti, M.A.Rodriguez, J.D.Trybulski, A.Navrotsky. *Chem. Mater.*, **9**, 932 (1997)
106. Г.Ф.Воронин. *Журн. всеююз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 466 (1989)
107. R.Beyers, B.T.Ahn. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 335 (1991)
108. J.Karpinski, E.Kaldis, S.Rusiecki. *J. Less-Comm. Met.*, **150**, 207 (1989)
109. E.A.Goodilin, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Physica C*, **289**, 37 (1997)
110. K.Kuroda, K.Itoi, J.Okano, S.Segawa, K.Abe, I.Choi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6730 (1997)
111. M.Kambara, M.Nakamura, Y.Shiohara, T.Umeda. *Physica C*, **275**, 127 (1997)
112. C.Klemen, H.J.Scheel. *J. Cryst. Growth*, **129**, 421 (1993)
113. Ch.Krauns, M.Sumida, M.Tagami, Y.Yamada, Y.Shiohara. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **96**, 207 (1994)
114. X.Yao, Y.Shiohara. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 249 (1997)
115. A.N.Maljuk, A.B.Kulakov, G.A.Emel'chenko. *J. Cryst. Growth*, **151**, 102 (1995)
116. D.K.Aswal, M.Shinmura, Y.Hayakawa, M.Kumagawa. *J. Cryst. Growth*, **193**, 61 (1998)
117. C.T.Lin, A.M.Niraimathi, Y.Yan, K.Peters, H.Bender. *Physica C*, **272**, 285 (1996)
118. G.A.Emelchenko, A.A.Zhokhov, I.G.Naumenko, G.K.Baranova, S.A.Zver'kov, M.Ya.Kartsovnik, A.E.Kovalev, G.Yu.Logvenov, L.N.Pronina, S.S.Khasanov. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 541 (1994)

119. Ch.Changkang, A.J.S.Chowdhury, H.Yongle. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 795 (1994)
120. Y.Yamada, Y.Niiori, I.Hirabayashi, S.Tanaka. *Physica C*, **278**, 180 (1997)
121. U.Wiesner, G.Krabbes, M.Ueltzen, C.Magerkurth, J.Plewa, H.Altenburg. *Physica C*, **294**, 17 (1998)
122. B.N.Sun, H.Schmid. *J. Cryst. Growth*, **100**, 297 (1990)
123. Y.Yamada, M.Nakamura, Y.Shiohara, S.Tanaka. *J. Cryst. Growth*, **148**, 241 (1995)
124. C.Klemenz, H.J.Scheel. *Physica C*, **265**, 126 (1996)
125. Y.Kanamori, Y.Shiohara. *J. Mater. Res.*, **11**, 2693 (1996)
126. Th.Wolf. *J. Cryst. Growth*, **166**, 810 (1996)
127. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, А.Н.Баранов, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **29**, 1443 (1993)
128. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, Г.Ю.Попов, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **31**, 1 (1995)
129. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **41**, 887 (1996)
130. В.М.Кузнецов, Н.Н.Олейников, А.Н.Баранов, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **32**, 1021 (1996)
131. W.Lo, D.A.Cardwell, S.-L.Dung, R.G.Barter. *J. Mater. Res.*, **116**, 39 (1996)
132. H.S.Chauhan, A.Endo, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Adv. Superconduct. IX*, 161 (1997)
133. M.Kambara, T.Umeda, H.S.Chauhan, A.Endo, Y.Shiohara. *Physica C*, **282–287**, 447 (1997)
134. Е.А.Гудилин, Д.В.Кварталов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Physica C*, **235–240**, 449 (1994)
135. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, Д.Б.Кварталов, В.А.Кецко, Г.П.Муравьева. *Журн. неорг. химии*, **41**, 357 (1996)
136. Е.А.Еремина, Я.А.Ребане, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **30**, 867 (1994)
137. Y.A.Rebane, I.E.Korsakov, A.V.Kandidov, E.A.Eremina, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **235–240**, 605 (1994)
138. J.A.Rebane, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 484 (1996)
139. J.A.Rebane, N.V.Yakovlev, D.S.Chicherin, Yu.D.Tretyakov, L.I.Leonyuk, V.G.Yakunin. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2085 (1997)
140. T.D.Dzhafarov. *Phys. Status Solidi A*, **158**, 335 (1996)
141. T.B.Lindemer, E.D.Specht. *Physica C*, **268**, 271 (1996)
142. J.Hauck, K.Bickmann, K.Mika. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 63 (1998)
143. А.П.Можаяев, Г.Н.Мазо, А.А.Галкин, Н.В.Храмова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 916 (1996)
144. Т.Е.Оськина, Ю.Д.Третьяков, Е.А.Солдатов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **2**, 24 (1989)
145. Т.Е.Оськина, Ю.Д.Третьяков, Ю.В.Бадун. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **3**, 2249 (1990)
146. I.E.Graboi, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov, I.V.Zubov, I.G.Muttik. *Physica C*, **185–189**, 527 (1991)
147. D.Fontaine, G.Ceder, M.Asta. *Nature (London)*, **343**, 544 (1990)
148. J.L.Tallon, N.E.Flower. *Physica C*, **204**, 237 (1993)
149. T.M.Shaw, S.L.Shinde, D.Dimos, R.F.Cook, P.R.Duncombe, C.Kroll. *J. Mater. Res.*, **4**, 248 (1989)
150. V.I.Voronkova, Th.Wolf. *Physica C*, **218**, 175 (1993)
151. M.Nakamura, Y.Yamada, Y.Shiohara. *J. Mater. Res.*, **9**, 1946 (1994)
152. В.В.Петрыкин, Н.Н.Олейников, В.А.Кецко. *Неорг. материалы*, **32**, 188 (1996)
153. T.B.Tang, W.Lo. *Physica C*, **174**, 462 (1991)
154. S.I.Bredikhin, G.A.Emel'chenko, V.Sh.Shekhtman, A.A.Zhokhov, S.Carter, R.J.Chater, J.A.Kilher, B.C.H.Steele. *Physica C*, **179**, 286 (1991)
155. X.M.Xie, T.G.Chen, Z.L.Wu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **40**, 4549 (1989)
156. S.J.Rothman, J.L.Routbort, U.Welp, J.E.Baker. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 2326 (1991)
157. A.Erb, B.Greb, G.Muller-Vogt. *Physica C*, **259**, 83 (1996)
158. D.Shi, J.Kruczak, M.Tang, N.Chen, R.Bradra. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4325 (1989)
159. Y.Yamada, Y.Shiohara. *Physica C*, **217**, 182 (1993)
160. E.Kemnitz, A.A.Galkin, T.Olesch, S.Scheurell, A.P.Mozhaev, G.N.Mazo. *J. Therm. Anal.*, **48**, 997 (1997)
161. А.А.Галкин, Г.Н.Мазо, В.В.Лунин, С.Шеурел, Е.Кемнитц. *Журн. физ. химии*, **72**, 1618 (1998)
162. Ю.Д.Третьяков, Н.Н.Олейников, А.А.Вертегел. *Журн. неорг. химии*, **41**, 932 (1996)
163. M.Kakihana. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**, 7 (1996)
164. S.V.Kalinin, Yu.G.Metlin, N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov, A.A.Vertegel. *J. Mater. Res.*, **13**, 901 (1998)
165. Ю.Д.Третьяков, А.П.Можаяев, Н.Н.Олейников. *Основы криохимической технологии*. Высш. шк., Москва, 1987
166. О.А.Шляхтин, Ю.Д.Третьяков. *Mater. Technol.*, **12**, 158 (1997)
167. Yu.D.Tretyakov, O.A.Shlyaktin. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1998. P. 57
168. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shlyaktin. *Cryochemical Technology of Advanced Materials*. Chapman and Hall, London, 1997
169. А.А.Бурухин, Н.Н.Олейников, Б.Р.Чурагулов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **358**, 778 (1998)
170. Б.Р.Чурагулов, Н.Н.Олейников, С.Л.Любимов, О.В.Галас, С.Б.Абрамов. *Журн. неорг. химии*, **40**, 202 (1995)
171. C.T.Chu, B.Dunn. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C375 (1987)
172. S.Chadda, T.L.Ward, A.Carim, T.T.Kodas, R.Ott, D.Kroeger. *J. Aerosol Sci.*, **22**, 601 (1991)
173. N.N.Oleynikov, S.R.Lee, E.A.Goodilin, P.E.Kazin. *J. Alloys Compd.*, **195**, 27 (1993)
174. O.A.Shlyaktin, A.L.Vinokurov, A.N.Baranov, Yu.D.Tretyakov. *J. Supercond.*, **11**, 507 (1998)
175. S.R.Lee, O.A.Shlyaktin, M.-K.Bae, M.-O.Mun, S.-I.Lee. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 60 (1995)
176. A.Goyal, D.P.Norton, D.K.Christen, E.D.Specht, M.Paranthaman, D.M.Kroeger, J.D.Budai, Q.He, F.A.List, R.Feenstra, H.R.Kerchner, D.F.Lee, E.Hatfield, P.M.Martin, J.Mathis, C.Park. *Appl. Supercond.*, **4**, 403 (1996)
177. В.Н.Фуфлыгин, М.А.Новожилов, А.Р.Кауль, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **41**, 903 (1996)
178. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, S.V.Pozigun, V.A.Alekseev, Yu.D.Tretyakov, V.I.Scritnii. *Physica C*, **190**, 1929 (1991)
179. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, S.A.Pozigun, E.V.Kolosova, S.N.Polyakov, V.I.Scritny. *Mater. Sci. Eng.*, **B17**, 157 (1993)
180. T.Usagawa, Y.Ishimaru, J.Wen, S.Koyama, Y.Enomoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L100 (1997)
181. E.Goodilin, F.Saba, Y.Enomoto, Y.Shiohara. *Adv. Supercond. X*, 717 (1998)
182. O.Yu.Gorbenko, V.N.Fuflyigin, Yu.Yu.Erokhin, I.E.Graboy, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov, G.Wahl, L.Klippe. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1585 (1994)
183. S.V.Samoilenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov. *J. Mater. Chem.*, **6**, 623 (1996)
184. I.E.Graboy, A.R.Kaul, N.V.Markov, V.A.Maleev, S.N.Polyakov, V.L.Svechnikov, H.W.Zandbergen, K.-H.Dahmen. *J. Alloys Compd.*, **251**, 318 (1997)
185. В.А.Легасов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1637 (1986)
186. Н.Н.Олейников, С.Р.Ли, П.Е.Казин, Г.П.Муравьева, А.А.Петряник. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **5**, 105 (1992)
187. M.Kimura, H.Tanaka, H.Horiuchi, M.Morita, M.Matsuo, H.Morikawa, K.Sawano. *Physica C*, **174**, 263 (1991)
188. J.P.Zhou, S.X.Dou, A.J.Bourdillon, H.K.Liu, C.C.Sorrell. *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1147 (1989)
189. R.L.Meng, Y.Y.Sun, P.H.Hor, C.W.Chu. *Physica C*, **179**, 149 (1991)
190. S.E.Babcock, T.F.Kelly, P.J.Lee, J.M.Seuntjens, D.C.Larbalesfier, L.A.Lavanier. *Physica C*, **152**, 25 (1988)
191. K.B.Alexander, D.M.Kroeger, J.Bentley. *Physica C*, **180**, 337 (1991)
192. M.Waczenovsky, R.Miletich, H.W.Weber, M.Murakami. *Cryogenics*, **33**, 70 (1993)
193. V.Hardy, J.Provost, P.Groult. *J. Alloys Compd.*, **195**, 395 (1993)
194. M.Murakami, T.Oyama, H.Fujimoto, T.Taguchi, S.Gotoh, Y.Shiohara, N.Koshizuka, S.Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1991 (1990)
195. M.Mironova, D.F.Lee, K.Salama. *Physica C*, **211**, 188 (1993)

196. Z.L.Wang, A.Goyal, D.M.Kroeger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 5373 (1993)
197. D.Shi, S.Sengupta, J.S.Luo, C.Varanasi, P.J.McGinn. *Physica C*, **213**, 179 (1993)
198. S.Jin, G.W.Kammlott, T.H.Tiefel, T.T.Kodas, T.L.Ward, D.M.Kroeger. *Physica C*, **181**, 57 (1991)
199. D.F.Lee, V.Selvamanickam, K.Salama. *Physica C*, **202**, 83 (1992)
200. D.W.A.Willer, K.Salama. *Physica C*, **201**, 311 (1992)
201. L.T.Romano, O.F.Schilling, C.R.M.Grovenor. *Physica C*, **178**, 41 (1991)
202. I.Monot, T.Higuchi, N.Sakai, M.Murakami. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 783 (1994)
203. R.Weinstein, R.P.Sawh, Y.Ren, D.Parks. *Mater. Sci. Eng.*, **B53**, 38 (1998)
204. C.B.Eom, A.F.Marshall, Y.Suzuki, P.Boyer, R.F.W.Pease, T.H.Geballe. *Nature (London)*, **353**, 544 (1991)
205. J.W.Ekin, K.Salama, V.Selvamanickam. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 360 (1991)
206. R.A.Camps, J.E.Evetts, B.A.Glowacki, S.B.Newcomb, R.E.Somekh, W.M.Stobbs. *Nature (London)*, **329**, 229 (1987)
207. S.Jin, G.W.Kammlot, T.H.Tiefel. *Physica C*, **198**, 333 (1992)
208. B.Hensel, J.-C.Grivel, A.Jeremie, A.Perin, A.Pollini, R.Flukiger. *Physica C*, **205**, 329 (1993)
209. D.Shi. *Appl. Supercond.*, **1**, 61 (1993)
210. D.Delagnes, N.Pellerin, A.R.Fert, X.Bozec, J.P.Redoules, P.Odier, A.Mari. *Physica C*, **211**, 355 (1993)
211. V.R.Todt, G.J.Schmitz. *J. Mater. Res.*, **8**, 411 (1993)
212. N.Ogawa, I.Hirabayashi, S.Tanaka. *Physica C*, **177**, 101 (1991)
213. J.-H.Park, H.-W.Kim, J.-T.Song. *J. Mater. Sci.*, **4**, 77 (1993)
214. Z.Lian, Z.Pingxiang, J.Ping. *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 912 (1991)
215. V.Selvamanickam, A.Goyal, D.M.Kroeger. *J. Electron. Mater.*, **23**, 1160 (1994)
216. C.-J.Kim, K.-B.Kim, G.-W.Hong. *Mater. Lett.*, **21**, 9 (1994)
217. C.-J.Kim, K.-B.Kim, G.-W.Hong. *Physica C*, **232**, 163 (1994)
218. M.Arnott, B.A.Glowasky, B.Soylu. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3**, 1037 (1993)
219. Y.Idemoto, K.Fueki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2729 (1990)
220. K.Fisher, N.M.Chebotaev, S.Naumov. *J. Cryst. Growth*, **132**, 444 (1993)
221. M.A.Black, P.J.McGinn. *J. Electron. Mater.*, **23**, 1121 (1994)
222. Z.Lian, T.Ping, D.Shejun. *Adv. Cryog. Eng.*, **38**, 943 (1992)
223. K.Sawano, M.Morita, M.Tanaka, T.Sasaki, K.Kimura, S.Takebayashi, M.Kimura, K.Miyamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1159 (1991)
224. P.Gautier-Picard, X.Chaud, E.Beaugnon, A.Erraud, R.Tournier. *Mater. Sci. Eng.*, **B53**, 66 (1998)
225. T.Meighan, P.J.McGinn, C.Varanasi. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 109 (1997)
226. A.Endo, H.S.Chauhan, Y.Nakamura, Y.Shiohara. *J. Mater. Res.*, **11**, 1114 (1996)
227. B.Soylu, J.Christiansen, D.M.Astill, R.P.Baranowski, J.Engel, J.E.Evetts. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **148**, 135 (1995)
228. G.J.Schmitz, O.Kugeler. *Physica C*, **275**, 205 (1997)
229. A.Holloway. *J. Appl. Phys.*, **70**, 5716 (1991)
230. M.R.Lees, D.Bourgault, P.de Rango, P.Lejay, A.Sulpice, P.Tournier. *Philos. Mag. B*, **65**, 1395 (1992)
231. M.Morita, S.Takebayashi, M.Tanaka, K.Kimura, K.Miyamoto, K.Sawano. *Adv. Supercond. III*, 733 (1990)
232. M.Murakami, S.I.Yoo, T.Higuchi, N.Sakai, N.Koshizuka, S.Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L715 (1994)
233. A.Erb, E.Walker, J.-Y.Genoud, R.Flukiger. *Physica C*, **282–287**, 89 (1997)
234. A.A.Жуков, И.В.Гладышев, С.И.Гордеев, В.А.Мурашов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **4**, 1268 (1991)
235. R.J.Cava, A.W.Hewat, E.A.Hewat, B.Batlogg, J.J.Krajewski, W.F.Peck, L.W.Rupp, K.M.Rabe, M.Marezio. *Physica C*, **165**, 419 (1990)
236. J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas, L.J.Nowicki, J.W.Crabtree, H.Claus, W.K.Kwok. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 1863 (1990)
237. Y.Zhu. In *High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology*. (Ed. D.Shi). Pergamon Press, Oxford, 1995. P. 199
238. C.Thomsen. In *Light Scattering in Solids VI*. (Ed. M.Cardona). Springer-Verlag, Berlin, 1991. P. 285
239. M.Kambara, X.Yao, M.Nakamura, Y.Shiohara, T.Umeda. *J. Mater. Res.*, **12**, 2866 (1997)
240. L.E.C.van de Leemput, P.J.M.Bentum, F.A.J.M.Driessen, J.W.Gerritsen, H.van Kempen, L.W.M.Schreurs, P.Bennema. *J. Cryst. Growth*, **98**, 551 (1989)
241. H.Asaoka, H.Takei, Y.Iye, M.Tamura, M.Kinoshita, H.Takeya. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1091 (1993)
242. Y.Namikawa, Y.Shiohara. *Physica C*, **268**, 1 (1996)
243. M.Egami, Y.Shiohara. *Adv. Supercond. IX*, 809 (1997)
244. H.Zhang, G.Wang, H.Wu. *J. Cryst. Growth*, **154**, 293 (1995)
245. D.K.Aswal, S.K.Gupta, S.C.Gadkari, S.C.Sabharwal, M.K.Gupta, K.D.S.Mudher, L.C.Gupta. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 710 (1995)
246. R.Liang, P.Dosanjh, D.A.Bonn, D.J.Baar, J.F.Carolan, W.N.Hardy. *Physica C*, **195**, 51 (1992)
247. T.E.Os'kina, D.Weher, H.Piel, R.Roth, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **242**, 85 (1995)
248. A.Erb, E.Walker, R.Flukiger. *Physica C*, **245**, 245 (1995)
249. L.F.Schneemeyer, J.V.Waszcak, T.Siegrist, R.B.Van Dover, L.W.Rupp, B.Batlogg, R.J.Cava, D.W.Murphy. *Nature (London)*, **328**, 601 (1987)
250. Y.Namikawa, M.Egami, S.Koyama, Y.Shiohara. *J. Mater. Res.*, **11**, 804 (1996)
251. C.T.Lin, A.M.Niraimathi, Y.Yan, K.Peters, H.Bender, E.Schonherr, E.Gmelin. *Physica C*, **272**, 285 (1996)
252. Z.Zou, J.Ye, K.Oka, Y.Nishihara. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1074 (1998)
253. Ю.Д.Третьяков, Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин, А.А.Вертегел, А.Н.Баранов. *Неорг. материалы*, **30**, 291 (1994)
254. Т.Е.Оськина, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 707 (1994)
255. Т.Е.Ос'кина, Yu.D.Tretyakov, Ya.G.Ponomarev, H.Piel. *J. Mater. Chem.*, **5**, 611 (1995)
256. Т.Е.Ос'кина, Ya.G.Ponomarev, H.Piel, Yu.D.Tretyakov, B.Lehndorff. *Physica C*, **266**, 115 (1996)
257. E.F.Talantsev. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 491 (1994)
258. Т.Е.Оськина, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **330**, 594 (1993)
259. Ю.Д.Третьяков, Т.Е.Оськина, В.И.Путляев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1635 (1990)
260. Т.Е.Оськина, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, В.Ф.Козловский, И.Е.Лапшина. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **5**, 1298 (1992)
261. Д.И.Григорашев, В.В.Ленников, Г.П.Муравьева, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. материалы*, **31**, 1078 (1995)
262. V.I.Pytliaev, S.V.Sokolov, P.E.Kazin, A.G.Veresov, Yu.D.Tretyakov. *Solid State Ionics*, **101–103**, 1075 (1997)
263. Ю.Д.Третьяков, П.Е.Казин. *Неорг. материалы*, **29**, 1571 (1993)
264. P.E.Kazin, M.Jansen, A.Larrea, G.F.Fuente, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **253**, 391 (1995)
265. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, B.Freitag, W.Mader. *Physica C*, **280**, 253 (1997)
266. P.E.Kazin, M.V.Makarova, M.Jansen, Th.Adelsberger, Yu.D.Tretyakov. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 616 (1997)
267. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, M.S.Kuznetsov, D.D.Zaytsev, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, M.Schreyer. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 880 (1998)
268. P.E.Kazin, M.A.Uskova, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, S.Scheurell, E.Kemnitz. *Physica C*, **301**, 185 (1998)
269. В.В.Ленников, П.Е.Казин, В.И.Путляев, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Журн. неорг. химии*, **41**, 911 (1996)
270. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, V.V.Lennikov, R.A.Shuba, E.A.Eremina, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, B.Freitag, G.F.Fuente, A.Larrea. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1998. P. 69
271. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, H.W.Zandbergen, E.Connolly. *Chem. Mater.*, **11**, 2417 (1999)
272. M.A.G.Aranda, J.P.Attfield. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1454 (1993)
273. G.F.Voronin, S.A.Degterov. *J. Solid State Chem.*, **110**, 50 (1994)
274. A.F.Maiorova, S.N.Mudretsova, Yu.Ya.Skolis, M.L.Kovba, M.V.Gorbacheva. *Thermoch. Acta*, **269/270**, 567 (1995)

275. A.F.Maierova, S.N.Mudretsova, M.L.Kovba, Yu.Ya.Skolis, M.V.Gorbacheva, G.N.Mazo, L.A.Khramtsova. *Thermoch. Acta*, **269/270**, 101 (1995)
276. A.F.Maierova, S.N.Mudretsova, M.L.Kovba, A.S.Monaenkova, A.A.Popova. *Physica C*, **218**, 137 (1993)
277. E.A.Goodilin, A.P.Soloshenko, V.V.Lennikov, A.V.Knot'ko, N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov. In *Proceedings of MSM-99*, Sharif University of Technology, Tehran, 2000 (in the press)
278. V.V.Petrykin, P.Berastegui, M.Kakihana. *Chem. Mater.*, (1999) (in the press)
279. E.A.Goodilin, I.S.Bezverhiy, Y.D.Tretyakov, V.V.Petrykin, M.Kakihana, J.Hester. In *MRS 99 Fall Meeting*. Boston, MS, 1999. ПЗ.17. P. 603
280. V.Petrykin, M.Kakihana, Y.Tretyakov. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1999. P. 173
281. Е.А.Гудилин, А.П.Солошенко, В.В.Ленников, А.В.Кнот'ко, Д.А.Ветошкин, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, (2000) (в печати)
282. I.Steinbach, F.Pezzolla, B.Nestler, M.Seebelberg, G.J.Schmitz. *Physica D*, **94**, 135 (1996)
283. S.R.Lee, T.Akao, H.Suematsu, H.Yamauchi, N.P.Kiryakov. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3586 (1998)
284. J.Karpinski, H.Schwer, E.Kopnin, R.Molinski, G.I.Meijer. *Physica C* **282–287**, 77 (1997)
285. A.Morawski, T.Lada, A.Paszewin, K.Przybylski. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 193 (1998)
286. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, O.Stadel, G.Wahl, V.L.Svetchnikov, H.W.Zandbergen. In *Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on HTSC*. Göttingen, 1998. P. 17
287. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.R.Kuzhakhmetov, S.A.Zhgoon, G.Wahl. In *Studies Appl. Electromagn. Mechn.*, **13**, 87 (1998)
288. Е.А.Гудилин, Г.Ю.Попов, Н.Н.Олейников, Г.П.Муравьева, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **344**, 773 (1995)
289. V.V.Petrykin, E.A.Goodilin, J.Hester, E.A.Trofimenko, N.N.Oleynikov, M.Kakihana, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, (1999) (in the press)
290. Н.Г.Макарова, А.Н.Николаевский, А.В.Белый, Т.М.Дмитрук, О.П.Книга. *Физико-химические аспекты роста монокристаллов $YBa_2Cu_3O_z$ из раствора в расплаве*. (Препринт ДонГУ-96-1). Донецкий Госуд. ун-т, Донецк, 1996. 42 с.
291. Y.Namikawa, M.Egami, Y.Shiohara. *J. Jpn. Inst. Met.*, **10**, 1047 (1995)
292. A.Shukla, B.Barbiellini, A.Erb, A.Manuel, T.Buslaps, V.Honkimaki, P.Suortti. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **59**, 12127 (1999)
293. M.Muroi, R.Street. *Physica C*, **314**, 172 (1999)

CHEMICAL PRINCIPLES OF THE METALL-OXIDE SUPERCONDUCTORS PREPARATION

Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–0998*

Chemical aspects related to the synthesis of a new family of advanced materials, namely, chemically and structurally complicated high-temperature superconducting cuprates are considered. The study of such superconductors made it possible to solve a practically important task of revealing the «composition–treatment–structure–property» correlations and greatly contributed to the development of chemical understanding of interactions in complicated oxide systems, high-temperature phase transformations, the nature of peritectic reactions, properties of cuprate melts and structural phase transitions. Particular attention is paid to the analysis of diverse experimental results obtained in the studies of the physico-chemical processes occurring in complex metal–oxide systems.

Bibliography — 293 references.

Received 27th April 1999