

Химические и материаловедческие аспекты исследования поликристаллических висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников

В.С.Кравченко

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383) 330–9489

Рассмотрены химические и материаловедческие аспекты исследования висмутсодержащих материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью. Обобщены сведения об их кристаллохимических особенностях и химическом составе. Приведены данные по фазовым равновесиям и областям термической стабильности висмутсодержащих сверхпроводящих фаз. Рассмотрено влияние кристаллической структуры, химического и фазового состава на свойства висмутсодержащих сверхпроводников.

Библиография — 501 ссылка.

Оглавление

I. Введение	585
II. Особенности физико-химических свойств висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников и образующих их систем	586
III. Корреляции сверхпроводящих свойств с химическим составом и кристаллической структурой висмутсодержащих сверхпроводников	598
IV. Заключение	606

I. Введение

История изучения висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников (Bi-ВТСП) началась с открытия в 1987 г. сверхпроводимости в купрате $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ (фаза 2201) с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 20 \text{ K}$.^{1,2} Затем были открыты более сложные Bi-ВТСП: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (фаза 2212, $T_c \approx 90 \text{ K}$) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (фаза 2223, $T_c \approx 110 \text{ K}$),^{3,4} имеющие большое практическое значение, особенно фаза 2223 (для облегчения ее образования обычно часть атомов висмута замещают на атомы свинца).

Оказалось, что в практическом плане висмутсодержащие ВТСП имеют ряд преимуществ по сравнению с другими ВТСП: в отличие, например, от Tl- и Hg-содержащих ВТСП в их составе нет токсичных сильнолетучих элементов, в отличие от Y- и РЗЭ-содержащих ВТСП они не склонны к деградации, не включают дорогостоящих элементов и доста-

точно пластичны. Последнее обстоятельство важно для создания протяженных изделий типа лент или проволоки из поликристаллического композита на основе Bi-ВТСП в серебряной оболочке.^{5–11} Несколько лет тому назад были созданы кабели из (Bi,Pb)2223/Ag, предназначенные не для лабораторных экспериментов, а для промышленного применения;^{12,13} в настоящее время изготовление таких лент длиной свыше километра не представляет особых затруднений.^{14,15} Тем не менее их широкомасштабное использование пока сдерживается рядом экономических, технических и технологических причин.^{16,17} Главные среди них — недостаточная токонесущая способность лент и низкая воспроизводимость свойств вследствие неконтролируемого воздействия различных факторов, влияющих на образование и свойства Bi-ВТСП.

В настоящее время основные усилия исследователей и разработчиков изделий из Bi-ВТСП направлены на улучшение их транспортных свойств. В этом направлении уже достигнуты определенные успехи,^{18–23} но остается нерешенной принципиальная проблема, связанная с резким уменьшением плотности критического тока (j_c) в Bi-ВТСП при повышении температуры эксплуатации изделий или напряженности внешнего магнитного поля. По этой причине использование поликристаллических Bi-ВТСП (керамик и лент), как правило, ограничено температурой кипения жидкого водорода (20 K),^{24,25} хотя T_c фазы 2223 лежит выше точки кипения жидкого азота (77 K). В лучшем случае такие изделия пока могут функционировать без потери сверхпро-

В.С.Кравченко. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (383) 316–5639, e-mail: krav@che.nsk.su

Область научных интересов: физико-химические основы получения новых неорганических соединений, процессы кристаллизации полупроводниковых и сверхпроводящих материалов.

Дата поступления 31 октября 2007 г.

водимости лишь до 35 К в поле ~ 1 Тл.¹⁴ Это связано с тем, что керамики и ленты из Bi-ВТСП — поликристаллические образования, состоящие из отдельных сверхпроводящих гранул (кристаллитов), которые соединены слабыми джозефсоновскими связями. Токонесущая способность таких материалов в основном зависит от свойств этих связей. В месте межгранульных контактов могут создаваться условия для пиннинга джозефсоновских вихрей,²⁶ вследствие этого вероятно увеличение j_c . Однако обычно такие контакты являются причиной резкого снижения критического тока.^{26, 27} Дело в том, что при синтезе Bi-ВТСП совместно с основным материалом неизбежно образуются побочные продукты, в большей или меньшей степени скапливающиеся на межгранульных границах. В итоге «межгранульная» плотность критического тока оказывается значительно ниже «внутригранульной», и свойства Bi-ВТСП (например, (Bi,Pb)2223/Ag-лент) ухудшаются.^{6, 28, 29} Кроме того, на прохождение сверхпроводящего тока влияют также конфигурация и взаимная ориентация самих сверхпроводящих гранул.^{30, 31}

Стоит отметить, что даже рекордные для лент значения j_c составляют только $\sim 5\%$ от величины, характерной для тонких монокристаллических пленок из (Bi,Pb)2223.^{32, 33} Тот факт, что «внутригранульная» плотность критического тока фазы (Bi,Pb)2223 существенно выше, чем «межгранульная», отражает принципиальную возможность улучшения токовых характеристик поликристаллического материала.³⁴ В решении проблемы повышения транспортных свойств поликристаллической фазы (Bi,Pb)2223 ключевыми вопросами являются улучшение ее реальной структуры (микроструктуры) в направлении увеличения размеров сверхпроводящих гранул, улучшения связей между ними за счет уменьшения количества примесных фаз, образования текстуры, уменьшения пористости, синтактического прорастания родственных фаз 2201 и 2212 и т.д.^{35, 36} Еще одна возможность повышения токонесущей способности — формирование микрокомпозитных структур, включающих специально введенные нано- или микронеоднородности, вследствие чего усиливается пиннинг магнитных вихрей.³⁷

К сожалению, при современном уровне исследований процессов образования Bi-ВТСП и их детальной микроструктуры пока нельзя выйти за рамки эмпирических методов. Достигнутые к настоящему времени значения j_c для (Bi,Pb)2223/Ag-лент получены в результате подбора технологических условий методом проб и ошибок,³⁸ установления корреляций и совершенствования отдельных процедур в условном ряду исходный состав $\rightarrow$ режим синтеза $\rightarrow$ химический и фазовый состав материала $\rightarrow$ кристаллическая и реальная структура $\rightarrow$ свойства. Из-за комплексного влияния различных химических и технологических параметров пока не представляется возможным тонко управлять процессами синтеза Bi-ВТСП и направленно выбирать оптимальные условия формирования материала с заранее заданным набором сверхпроводящих свойств. Одна из причин этого — чрезвычайно сложный характер фазовой диаграммы многокомпонентной системы Bi—(Pb)—Sr—Ca—Cu—O, в которой наряду с тремя сверхпроводящими фазами образуется ряд фаз, не проявляющих сверхпроводимости. Сами Bi-ВТСП образуются в узких интервалах условий и являются фазами переменного состава. При температурах синтеза они могут инконгруэнтно плавиться, при этом формируются гетерогенные системы, в которых наряду с твердыми фазами может содержаться расплав. Чаще всего это открытые системы, в которых может изменяться количественный

состав из-за кислородного обмена с газовой средой и частичной потери летучих компонентов, таких как Pb. Процесс образования фаз может протекать по разным маршрутам, поэтому закономерности образования, микроструктура и сверхпроводящие свойства Bi-ВТСП крайне чувствительны к условиям синтеза.

Без учета химических свойств Bi-ВТСП и сопутствующих фаз, особенностей их фазообразования и химического взаимодействия трудно рассчитывать на успех при создании рассматриваемых материалов. Исключительно важна информация о фазовых равновесиях и фазовых соотношениях в данных многокомпонентных системах, о кинетике и механизмах образования фаз и т.д. Круг вопросов, которые в настоящее время стоят перед исследователями Bi-ВТСП, весьма широк, и, естественно, в данном обзоре они не могут быть полностью освещены. Предметом нашего рассмотрения являются кристаллохимические особенности висмутсодержащих сверхпроводников, химический состав этих соединений, фазовые равновесия и области устойчивости сверхпроводящих фаз. Рассмотрены также сверхпроводящие свойства Bi-ВТСП в зависимости от их химического и фазового состава, кристаллической и реальной структуры.

II. Особенности физико-химических свойств висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников и образующих их систем

1. Кристаллохимические особенности и микроструктура

а. Кристаллохимические особенности

В обзорах^{39–44} подробно рассмотрены вопросы кристаллохимии висмутсодержащих ВТСП, поэтому ограничимся лишь общими структурными сведениями. Такие сверхпроводники принадлежат гомологическому ряду $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1–3$; отклонение от идеальной стехиометрии по катионам и по кислороду здесь не принимается в расчет). У них слоистые структуры сэндвичевого типа, в которых между сдвоенными слоями BiO, образующих структуру типа NaCl, находятся перовскитоподобные блоки с разным числом слоев Ca и CuO_2 (рис. 1). Такие структуры обычно относятся к тетрагональной или ромбической сингонии. Все три фазы имеют почти одинаковые параметры решетки в плоскости ab и отличаются значением параметра c .

Для Bi-ВТСП характерна модуляция атомов в кристаллических решетках. По данным работы⁴⁵, их структуры являются композитными — составленными из двух взаимопроникающих несоразмерных подрешеток — подрешетки всех атомов, кроме атомов кислорода в слоях BiO, и подрешетки атомов кислорода. Соотношение параметров подрешеток зависит от количества сверхстехиометрического кислорода в висмуткислородных слоях. В этих слоях происходит структурная модуляция, при которой расстояние Bi—Bi между плоскостями BiO изменяется с определенной периодичностью вдоль направления [010]. Модуляция происходит и в перовскитовых блоках, хотя и в меньшей степени.⁴⁵ С учетом модуляции, направленной по диагонали грани перовскитовой тетрагональной ячейки (c параметром ~ 0.38 нм), структуру Bi-ВТСП рассматривают как орторомбическую с параметрами a и b , равными ~ 0.54 нм.⁴⁶ Возможные причины возникновения модуляций в Bi-ВТСП, такие как присутствие в слоях BiO дополнительного кисло-

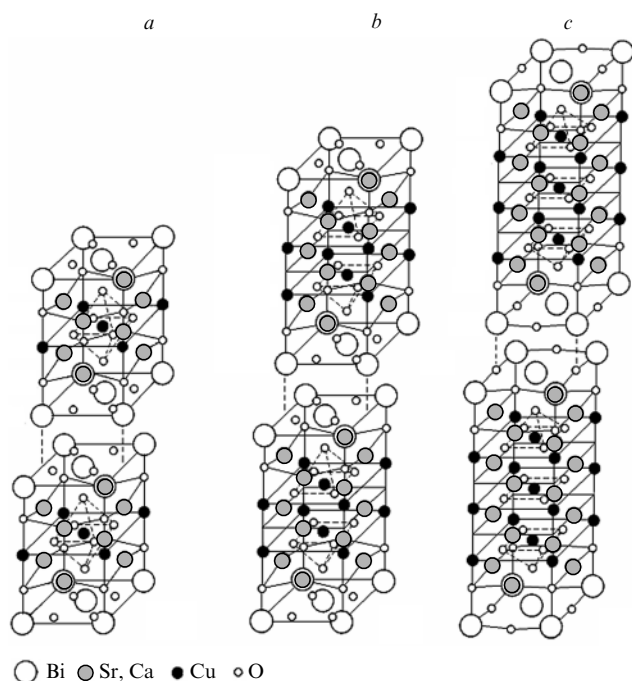


Рис. 1. Структурные модели фаз $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+2n}$: 2201 (a), 2212 (b), 2223 (c).⁴¹

рода, недостаточное соответствие кристаллографических параметров между перовскитовым блоком и слоями BiO и т.д., рассмотрены в публикации⁴⁷.

При замещении части атомов Bi на Pb в Bi-BTСП появляется еще один тип модуляции, причем поле смещений отличается от поля смещений в нелегированных фазах.⁴⁸ Эта модуляция связана с упорядочением расположения атомов свинца в кристаллических решетках, которое реализуется в позиционном смещении атомов свинца из их средних положений.^{48, 49} Период такой модуляции зависит от содержания свинца.⁴² Вхождение свинца в Bi-BTСП отражается и на параметрах их кристаллических решеток. Например, замещение атомов висмута на свинец в фазе 2212 приводит к уменьшению параметров b и c (рис. 2),^{50–52} и по мере увеличения содержания свинца становится все более выраженным искажение тетрагональной структуры с переходом к орторомбической и даже к моноклинной сингонии.⁵³ Степень такого изменения зависит также от парциального давления кислорода в газовой среде.⁵⁰

Из-за сходства кристаллических структур практически всегда гранулы Bi-BTСП не индивидуальны, а представляют собой смешанные кристаллиты с гетеросростками родственных фаз в матрице основной фазы. При этом основная фаза, образуя гетерополитипы, имеет базовую кристаллическую структуру с локальными структурными дефектами типа дефектов упаковки. Так, в микрокристаллах фазы 2223 могут быть зоны фаз 2201, 2212 и даже 2234,^{54–58} разделенные малоугловыми или двойниковыми границами либо границами кручения.⁵⁹

В отдельную группу целесообразно выделить соединения, структуры которых также составлены из фрагментов структур известных соединений, но при этом имеют новую строго упорядоченную кристаллическую решетку. Структуры этих фаз включают фрагменты со строго чередующимся переменным числом слоев CuO_2 , в них сохраняется

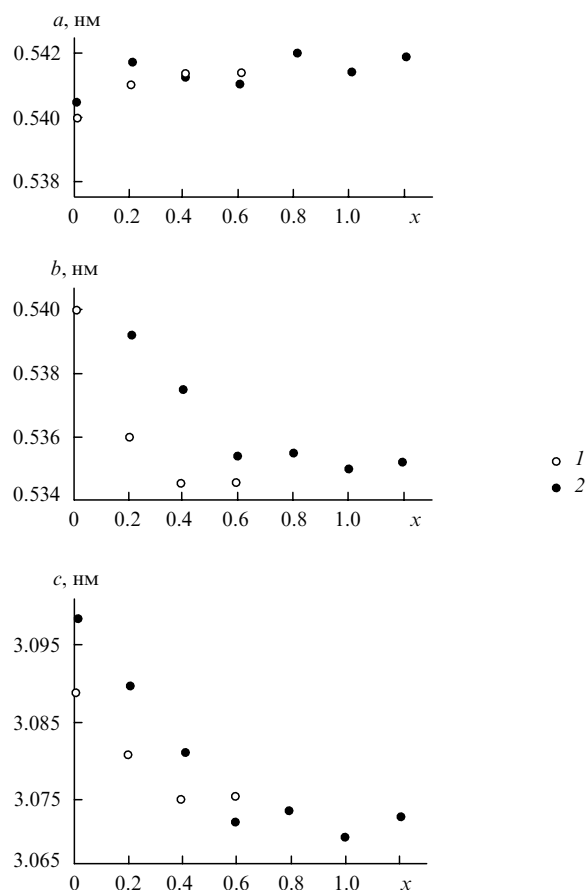


Рис. 2. Зависимости параметров решетки в структуре $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ от содержания свинца.⁵² Данные работ⁵⁰ (1) и⁵¹ (2).

дальний порядок, и они обладают структурными характеристиками, отличными от характеристик их предшественников.

Примеры таких «гибридных» фаз можно найти в работах^{60, 61}, в которых описаны кристаллы, отличающиеся по химическому составу, рентгенограммам и параметрам элементарных ячеек от известных фаз и занимающие по этим характеристикам промежуточное положение между фазами 2201 и 2212. В зависимости от способа получения данные кристаллы отвечают формулам $\text{Bi}_{4.43}\text{Sr}_{3.42}\text{Ca}_{1.23}\text{Cu}_3\text{O}_z$ или $\text{Bi}_{4.24}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{1.06}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (по аналогии с фазами 2201, 2212, 2223 новая фаза обозначается 4413). Значения параметра $c_{4413} \approx (c_{2201} + c_{2212})/2$ составляет 2.77 нм. На основании этих данных можно предположить, что структура полученных кристаллов построена из дискретных ламелей фаз 2201 и 2212 толщиной $c_{2201}/2$ и $c_{2212}/2$, упорядоченно сросшихся вдоль оси c_{4413} .

Другую промежуточную фазу (4435) с параметром $c = 3.4$ нм обнаружили авторы работы⁶² на ранних стадиях трансформации фазы 2212 в 2223 в процессе получения лент.

6. Микроструктура

Рассмотренные выше примеры отражают структурные особенности Bi-BTСП на атомном уровне. Другой уровень структуры — реальная, или микроструктура, — отражает строение и морфологические особенности материала. Для поликристаллических сверхпроводников эта характеристика

чрезвычайно важна. Напомним, что поликристаллические ВТСП, будь то объемная керамика или композитные ленты, представляют собой систему сверхпроводящих гранул (кристаллитов), соединенных между собой трехмерной сеткой слабых джозефсоновских контактов, снижающих сверхпроводящий ток. Природа слабых связей может быть различной: примеси сопутствующих фаз, нарушение стехиометрии зерен в приграничных областях, дефекты упаковки, краевые дислокации и т.д. Наиболее простой и естественной причиной формирования слабых связей в Bi-ВТСП является образование межгранульных прослоек вследствие сегрегации примесей.

Микроструктура включает в себя также такие дефекты, как трещины и поры, приводящие к разрыву сплошности сверхпроводящего материала и существенному ухудшению его электрофизических свойств. К сожалению, процессы образования поликристаллических Bi-ВТСП практически неизбежно сопровождаются появлением пор в материале как при получении объемной керамики,^{63, 64} так и при производстве лент,^{65–68} хотя в последнем случае в меньшей степени.⁶⁹ Причина образования пор и уменьшения плотности образцов при синтезе Bi-ВТСП — анизотропный рост кристаллитов в разных кристаллографических направлениях. Из-за большого различия параметров a и b , с одной стороны, и параметра c — с другой, скорость кристаллизации в плоскости ab в ~ 1000 раз больше, чем в направлении оси c .⁷⁰ В результате формируются пластинчатые кристаллиты, ориентированные случайным образом, которые, разрастаясь, расталкивают друг друга, при этом образуются пустоты.

Синтез фазы 2223 может сопровождаться образованием некоторого количества жидкой фазы, которая, наоборот, приводит к уплотнению и сжатию образцов. Явление изменения плотности за счет изменения пористости образца иногда называют «ретроградной денсификацией».⁷¹ Степень пористости зависит от исходного состава и условий синтеза. Так, при синтезе керамики (Bi,Pb)2223 по мере увеличения температуры до 850°C наблюдается снижение плотности, но при более высоких температурах плотность керамики возрастает.⁶³ Авторами работы⁷² зафиксировано некоторое увеличение плотности такой керамики в начальный период синтеза (~ 1 ч), которое они связали с появлением жидкой фазы. В последующий период происходило уменьшение до постоянного значения плотности образцов после 50 ч синтеза. Уменьшение плотности керамики (Bi,Pb)2223 примерно пропорционально количеству образовавшейся фазы 2223 и имеет экспоненциальную зависимость от времени, которая может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:⁶⁴

$$\rho = \rho_t + (\rho_0 - \rho_t)\exp(-\beta\tau),$$

где ρ — плотность во время τ , ρ_t — конечная плотность, ρ_0 — начальная плотность, β — скорость ретроградной денсификации. Для интервала температур 845–855°C значение β в среднем составляет 0.063 ч⁻¹.

Образование пор при синтезе фазы (Bi,Pb)2223 влечет за собой, с одной стороны, ухудшение транспортных свойств и механической прочности материала, а с другой — приводит к замедлению самого процесса образования фазы 2223 из-за возрастающих ограничений диффузии. Для уменьшения пористости фазы подвергают промежуточному холодному или горячему прессованию, прокатке и т.д.

Еще одна характеристика микроструктуры Bi-ВТСП — ориентация кристаллитов относительно друг друга. От их

взаимной пространственной ориентации существенно зависит плотность критического тока через межкристаллитную границу.⁷³ Поэтому проблема получения материала с совершенной текстурой (преимущественной пространственной ориентацией кристаллитов в определенном кристаллографическом направлении), улучшающей однородность микроструктуры, в технологии Bi-ВТСП занимает особое место. Образованию текстуры способствует слоистая структура Bi-ВТСП, особенно при таких технологических операциях, как прессование, прокатка и т.д.^{74, 75} Если в керамиках (без применения горячего прессования) кристаллиты ориентированы случайным образом, то при прокатке лент формирование текстурированной микроструктуры существенно облегчается. Процессы формирования текстуры в лентах Bi-ВТСП подробно рассмотрены в работах^{7, 36, 68, 74–109}.

2. Химический состав висмутосодержащих сверхпроводников

а. Общие сведения

Висмутосодержащие сверхпроводники — фазы переменного состава, их реальный химический состав чаще всего отличается от состава, отраженного идеализированной формулой. Отличие заключается по ряду моментов: фаза 2201 может содержать не только атомы Sr (как в идеализированном случае), но и атомы Ca в составе твердого раствора замещения;^{110, 111} содержание Sr и Ca переменное во всех трех сверхпроводящих фазах;^{110, 112, 113} атомы Bi замещают часть позиций щелочноземельных металлов;^{95, 96, 110} Cu может частично замещать Sr и Ca, а также Bi;¹¹⁴ для всех твердых растворов Bi-ВТСП характерен некоторый избыток атомов Bi и дефицит атомов Sr или суммы (Sr + Ca) по сравнению со стехиометрическими формулами.^{115–117} Содержание катионов сильно зависит от условий синтеза.^{70, 118} Кроме того, содержание кислорода также переменное, а медь может находиться в небольшом дефиците. Содержания атомов Bi, Sr и Ca обычно взаимозависимы, сумма атомов Bi, Sr и Ca в формульных единицах равна трем для фазы 2201, пяти для фазы 2212 и шести для фазы 2223. С учетом сказанного выше общую химическую формулу этих соединений можно представить в виде $\text{Bi}_{2+x+z}\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ca}_{n-1-z+y}\text{Cu}_{n-y}\text{O}_{4+2n+\delta}$.⁷⁰

Для рассматриваемых фаз типично замещение щелочноземельных элементов друг другом. При этом наблюдаются довольно широкие области гомогенности для фаз 2201 и 2212 и более узкая для фазы 2223.^{70, 119–126}

б. Фаза 2201

Строго говоря, соединение с идеальной стехиометрией $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ не сверхпроводник, а полупроводник.^{127, 128} Сверхпроводящими являются твердые растворы с избытком висмута и дефицитом стронция $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$ в интервале составов с $0.1 \leq x \leq 0.13$,^{115, 129} хотя их состав может меняться в пределах $0.1 \leq x \leq 0.5$.¹²⁷ Эти твердые растворы несколько отличаются по структуре от соединения с идеальной стехиометрией, поэтому их во многих случаях рассматривают в качестве отдельной фазы, получившей название фазы Раво,¹²⁸ которую часто обозначают как 11905 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$). Мы будем придерживаться обычного обозначения 2201 применительно и к стехиометрическому соединению, и к твердым растворам, оговаривая те случаи, когда это необходимо.

Твердый раствор замещения атомов стронция кальцием в фазе 2201 при 850°C существует до соотношения Sr:Ca $\approx$ 1.5:0.5 и находится в равновесии с фазой 2212, за исключением составов с очень низким содержанием кальция (Sr:Ca > 1.9:0.1).¹²¹ В концентрационной области с высоким содержанием кальция (Sr:Ca < 1.5:0.5) фаза 2201 при этой температуре плавится и в равновесии с расплавом находятся фазы 2212 и 2223.¹²¹

в. Фаза 2212

Из всех Bi-ВТСП наиболее подробно исследован химический состав фазы 2212.^{111, 130–142} Размеры областей гомогенности твердых растворов 2212 и полей соседних фаз зависят от температуры.⁷⁰ На рис. 3 очерчена область гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ при температуре 850°C. (На этом и других рисунках, если это специально не оговорено, приведены данные, полученные в воздушной среде, буквой L обозначена жидкость). Примечательно, что в область гомогенности фазы 2212 при 850°C не попадает состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Это согласуется с тем, что при синтезе образцов идеального исходного состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ обычно обнаруживаются вторичные фазы Ca_2CuO_3 , $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{O}_6$.^{116, 121, 126, 130, 133–143} Однако это не означает, что упорядоченную фазу состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ принципиально невозможно синтезировать. Как показано в работе¹³⁴, она может быть получена в результате длительного отжига при температуре, близкой к температуре плавления (при 860°C в течение 5 сут.).

«Растворимость» свинца в фазе 2212 зависит от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. С понижением p_{O_2} предельное содержание свинца в фазах (Bi,Pb)2212 и (Bi,Pb)2223 заметно возрастает.¹⁴⁴ Максимальное содержание свинца в (Bi,Pb)2212 наблюдается при

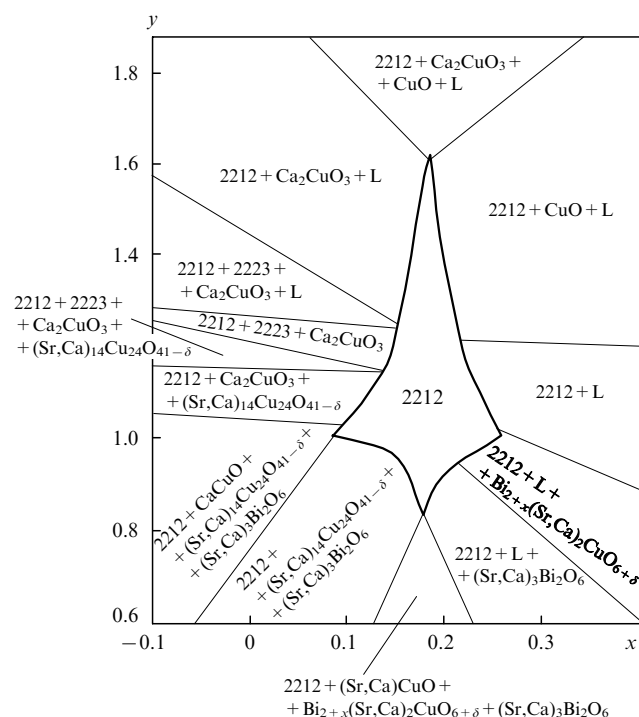


Рис. 3. Области существования твердых растворов $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и прилегающие к ней фазовые области при 850°C.⁷⁰

850°C;^{125, 145, 146} для составов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ при синтезе на воздухе x достигает значения 0.4,^{51, 53, 147, 148} а в среде аргона $x = 0.6$.⁵¹ Выше и ниже 850°C содержание свинца в (Bi,Pb)2212 уменьшается.

Для фазы 2212 характерна нестехиометрия по кислороду. Содержание кислорода в ней меняется от 8.0 до 8.34 в зависимости от p_{O_2} и термических процедур.^{138, 149–155} Это приводит к вариации сверхпроводящих свойств.

г. Фаза 2223

В отличие от фазы 2212 фаза 2223 имеет более ограниченный интервал вариаций содержаний Sr и Ca: соотношение Sr:Ca изменяется в пределах от 1.9:2.1 до 1.8:2.2 (система без свинца).^{70, 124–126, 156} О содержании висмута в литературе приведены противоречивые данные: формульные индексы, по разным данным, колеблются в интервале от 2 (см.¹⁵⁶) до ~ 2.5 (см.¹²⁴).

При замещении части атомов висмута на свинец при рассмотрении стехиометрии учитывают уже сумму (Bi + Pb).¹⁵⁷ В однофазных образцах эта сумма обычно больше, чем в образцах идеального состава,^{158–162} хотя есть работы (см., например,¹⁶³), в которых приведен идеальный состав монофазы. Степень замещения атомов висмута на свинец в фазе 2223 сильно зависит от температуры.^{125, 126, 164–166} На рис. 4 схематически изображено концентрационное поле содержаний Pb в $\text{Bi}_{2.27-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ при разных температурах. Видно, что максимальное содержание свинца наблюдается при 850°C, выше и ниже этой температуры его содержание снижается, как и в случае фазы (Bi,Pb)2212.

Разрез однофазной области (Bi,Pb)2223 при 850°C в зависимости от содержаний висмута и свинца представлен на рис. 5, на котором также указаны трех-, четырех- и пятифазные области, окружающие эту фазу. При 850°C область гомогенности $(\text{Bi,Pb})_{2+x}\text{Sr}_y\text{Ca}_{4-y}\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ находится в пределах $0.18 \leq x \leq 0.27$ и $1.87 \leq y \leq 2.1$ (см.¹⁶⁴). В работе¹⁵⁹

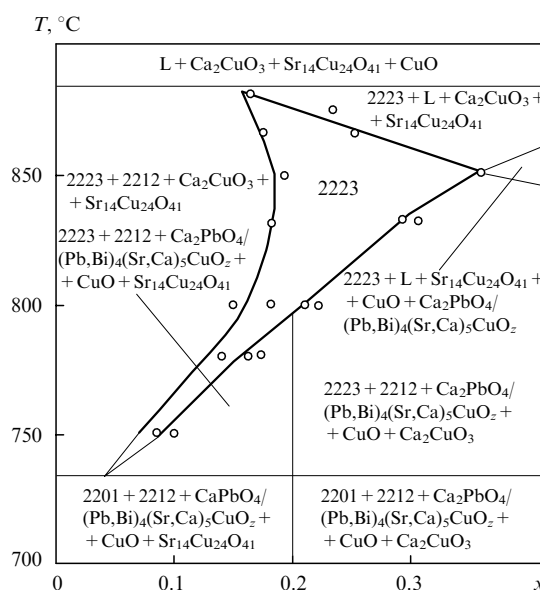


Рис. 4. Примерные границы содержания свинца в твердых растворах $\text{Bi}_{2.27-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{2+y}\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ при разных температурах.⁷⁰

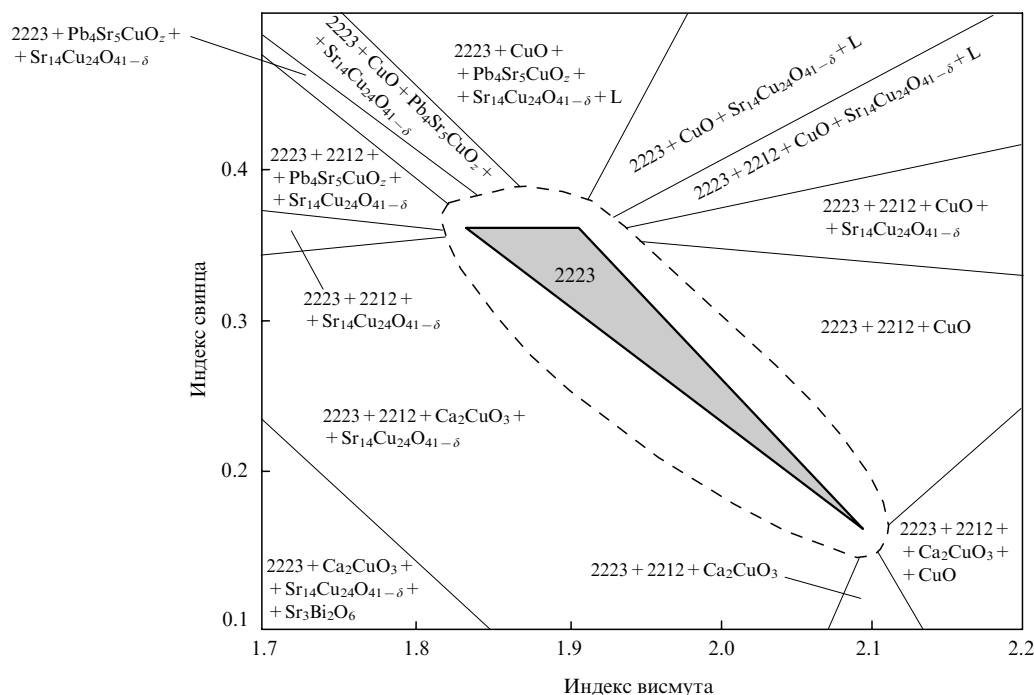


Рис. 5. Схематический разрез области гомогенности фазы (Bi,Pb)2223 при 850°C в зависимости от содержания висмута и свинца в исходных номинальных составах и прилегающие к ней фазовые области.¹²⁶ Область, выделенная штриховой линией вокруг фазы (Bi,Pb)2223, не исследована.

сообщается, что однофазный состав отвечает формуле $\text{Bi}_{1.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_y\text{Cu}_z\text{O}_{10+\delta}$, где $1.75 < y < 1.85$ и $2.65 < z < 2.85$, а в работе¹³¹ для монофазы, полученной при 860°C, указан формульный состав $[(\text{Bi,Pb})_x\text{Cu}_{1-x}]_{5+y} \cdot (\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-z})_{4-y}\text{O}_{10+\delta}$, где $0.38 < x < 0.46$, $0 < y < 0.13$, $0.44 < z < 0.54$, $\text{Pb} : \text{Bi} = 0.1$.

Вариации содержаний стронция и кальция в зависимости от температуры для твердых растворов (Bi,Pb)2223 составов $(\text{Bi,Pb})_{2+x}\text{Sr}_{4-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ отражены на рис. 6. Интервал вариаций соотношения $\text{Sr} : \text{Ca}$ в фазе (Bi,Pb)2223 с повышением температуры сначала увеличивается, затем при высоких температурах несколько уменьшается.^{70, 164, 167} Показано, что фаза (Bi,Pb)2223 со стороны низких содержаний кальция граничит только с твердыми фазами, а со стороны, богатой кальцием, — с фазами, включающими при температурах выше 840°C жидкую фазу. Таким образом, не исключено, что в зависимости от условий синтеза образование фазы 2223 может проходить как с участием жидкой фазы, так и без нее.

Необходимо иметь в виду, что описанные выше результаты относятся к случаю постоянного парциального давления кислорода (синтез на воздухе). При изменении этого параметра химический состав фаз может изменяться. В первую очередь это относится к содержанию самого кислорода в фазе 2223, которое варьируется¹⁶⁸ от 10.0 до 10.2.

3. Фазовые равновесия

Фазовые диаграммы — первооснова материаловедческих исследований, особенно для таких сложных многокомпонентных систем, как Bi—Sr—Ca—Cu—O, Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O, Ag—Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O и т.п. Используя фазовые диаграммы, можно прогнозировать изменение фазового состава и химической устойчивости соединений под действием различных технологических параметров — температуры, общего давления и парциальных давлений газовых составляющих, а также при введении в систему дополнительных компонентов и т.д.

Из рассмотренных выше сложных диаграмм (см. рис. 3–6) видно, что фазовые составы, находящиеся в равновесии с Bi-BTСП, очень чувствительны к изменению независимых параметров. В связи с этим, как отмечено в обзоре¹⁶⁹,

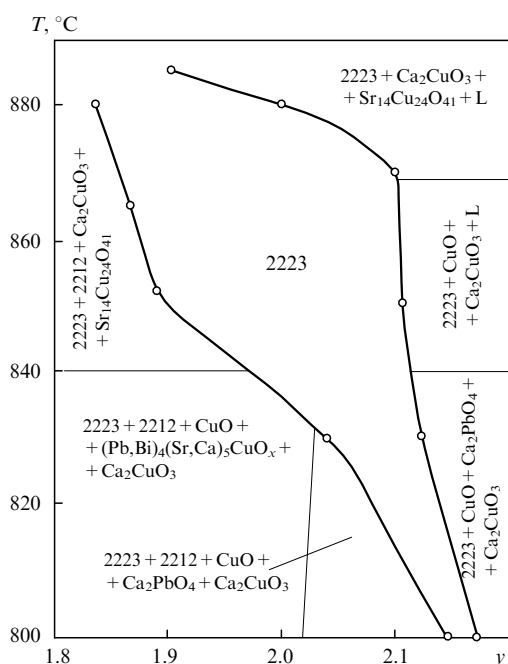


Рис. 6. Примерное расположение границ содержаний стронция и кальция в твердых растворах $(\text{Bi,Pb})_{2+x}\text{Sr}_{4-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ в зависимости от температуры.¹²⁵

необходимо учитывать ограничения, накладываемые на систему, при которых понижается число степеней ее свободы. Так, при дополнительном введении в систему серебра изменяется равновесный фазовый состав.¹⁷⁰ В случае упрощенного рассмотрения процесса получения лент (без учета влияния серебряной оболочки) можно прийти к неправильным выводам.

Обычно при анализе данных систем рассматривают лишь области стабильности сверхпроводящих фаз, наиболее важные псевдобинарные политермические или псевдотернарные изотермические сечения, либо проводят термодинамический анализ с помощью компьютерных программ. Примеры таких диаграмм можно найти в справочниках (см.^{171, 172}) и в обзорах (см.^{70, 125}). В этом разделе при рассмотрении фазовых равновесий мы будем обсуждать в основном новые результаты, не вошедшие в справочники.

Изучение фазовых соотношений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}$ проводилось при различных температурах, перекрывающих субсолидусную, надсолидусную области и поверхность ликвидуса (см.^{116, 120–123, 131, 133, 137, 143, 173–182}). В ряде работ рассмотрение проводили с учетом влияния таких компонентов системы, как свинец^{126, 164–166, 183–190} и серебро,^{170, 176, 191–194} а также совместного влияния этих металлов.^{125, 195, 196} Наиболее полные исследования данных систем проведены Майевским с сотр. из института Макса Планка (Германия)^{120–126, 135, 138, 153, 155, 164–167, 170} и сотрудниками Национального института стандартов и технологии (США).^{176, 189–191, 196–199}

Центральное место занимают исследования областей существования сверхпроводящих фаз 2212 и 2223 и областей, включающих фазы, находящиеся в равновесии с ними. Это различные купраты и висмутаты стронция и кальция, CuO , смешанный оксид $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}$ и жидкая фаза. Так, в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}$ в равновесии с фазой 2212 в субсолидусной области могут находиться 10 различных фаз, образующих 16 четырехфазных объемных областей.^{176, 189}

Фазовый состав усложняется, если в систему дополнительно вводят свинец. Ниже приведены пятифазные композиции, в которых фаза $(\text{Bi}, \text{Pb})2223$ в субсолидусной области находится в равновесии с другими фазами при пониженном парциальном давлении кислорода в газовой среде (7.5 об.% O_2 + 92.5 об.% Ar) и температуре 810–820°C.^{189, 191}

Номер	Пятифазное равновесие
1	$2223 + 2212 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z$
2	$2223 + 2212 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z$
3	$2223 + 2212 + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z$
4	$2223 + 2212 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + \text{CaO}$
5	$2223 + 2212 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z$
6	$2223 + 2212 + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{CuO}$
7	$2223 + 2212 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{CuO}$
8	$2223 + 2212 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z + \text{CuO}$
9	$2223 + 2212 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + \text{CuO}$
10	$2223 + 2212 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z$

Номер	Пятифазное равновесие
11	$2223 + 2212 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$
12	$2223 + 2212 + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{CuO}$
13	$2223 + 2212 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{CuO} + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$
14	$2223 + 2212 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z + \text{CaO} + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$
15	$2223 + 2212 + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z$
16	$2223 + 2212 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z + \text{CaO} + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z$
17	$2223 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z$
18	$2223 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
19	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{CuO} + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$
20	$2223 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + (\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2}\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_z + \text{CuO}$
21	$2223 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{CaO} + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z$
22	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{CuO} + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
23	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{CuO} + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
24	$2223 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z + \text{CaO} + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$
25	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{CaO} + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z$
26	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$
27	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$
28	$2223 + (\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4 + \text{CaO} + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + (\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z$
29	$2223 + \text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2 + \text{CaO} + \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_z + \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$

В работах^{189, 191} экспериментально определено, что число возможных взаимосогласованных пятифазных равновесных композиций только в субсолидусном пространстве возрастает до 29. С учетом существования надсолидусных областей и того факта, что помимо пятифазных равновесий существуют двух-, трех- и четырехфазные, максимальное число возможных областей, окружающих фазу 2223, теоретически возрастает до 56.¹⁶⁶ В действительности их, по-видимому, несколько меньше. Минимальное число составляет 37 (см.¹⁶⁶).

Из представленных данных видно, что более чем в половине случаев (16 из 29) в субсолидусных объемах совместно в равновесии с фазой 2223 находится фаза 2212. В половине этих случаев (8 из 16) совместно с двумя сверхпроводящими фазами в равновесии находится $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$. В девяти объемах содержится пара фаз $2223 + \text{CuO}$, и в девяти — пара $2223 + (\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. В четырех случаях совместно с 2223 обнаруживается $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$.

Здесь уместно сделать некоторые комментарии относительно фазы $(\text{Pb}, \text{Bi})_3(\text{Sr}, \text{Ca})_5\text{CuO}_z$. Впервые в системе Bi—Pb—Sr—Ca—Cu—O ее обнаружили и детально исследовали авторы работы²⁰⁰. Показано, что она играет определенную роль в процессах образования фаз $(\text{Bi}, \text{Pb})2212$ и $(\text{Bi}, \text{Pb})2223$.²⁰¹ Однако относительно точного состава этой фазы единого мнения нет. Так, в работах^{70, 125, 145, 146} ее состав отвечает формуле $(\text{Pb}, \text{Bi})_4(\text{Ca}, \text{Sr})_5\text{CuO}_z$ (соответственно, обозначение фазы не 351, а 451). В работе¹⁹⁹ приве-

ден состав $\text{Pb}_2\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{3.3}\text{Ca}_{2.6}\text{CuO}_z$. Одни авторы (см., например,^{20, 52, 144, 202–205}) считают, что состав фазы $(\text{Pb,Bi})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_z$ и обозначают ее 3221, другие (см.^{206, 207}) полагают, что состав отвечает формуле $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_z$ и используют обозначение 3321. Такое расхождение, по-видимому, связано с тем, что эта фаза переменного состава, соотношение элементов в которой зависит от условий ее образования. Поскольку общепринятого обозначения рассматриваемой фазы нет, мы использовали символику, которую применяли авторы анализируемых работ, имея в виду, что это разное написание одной и той же фазы.

Приведенные выше данные о пятифазном равновесии графически можно представить в виде гиперобъемов в пятимерном пространстве (при заданном парциальном давлении кислорода и постоянном общем давлении). Техника получения и примеры таких изображений на плоскости рассмотрены в работе¹⁹¹. Однако они довольно сложны для восприятия и практического использования. Тем не менее такой подход позволяет сузить возможные комбинации исходных составов и в будущем, вероятно, будет весьма полезен для оптимизации процессов синтеза.

Ситуацию можно существенно упростить, уменьшив число независимых параметров (естественно, с потерей части информации). Для двумерного представления наиболее резонно зафиксировать температуру, соотношение $\text{Bi}:\text{Pb}$ и использовать псевдотернарные диаграммы.

Рассмотрим способ, использованный в работах^{126, 164}. Исследовали образцы, имеющие составы с постоянными соотношениями $\text{Bi}:\text{Pb} = 1.8:0.4$ и $[\text{SrO} + \text{CaO} + (\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3]:\text{CuO} = 63:37$. Эти составы расположены в сечении кон-

центрационного тетраэдра псевдочетверной системы $(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$, представленном на рис. 7, на котором разграничены области, соответствующие различным фазовым равновесиям.

Реальные химические составы фаз 2201 и 2212, определенные с помощью рентгеноспектрального микроанализа с энергетической дисперсией, следующие:

2201 — в областях i и j имеет состав $(\text{Bi,Pb})_{2.3}\text{Sr}_{1.3}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$, соотношение $\text{Bi}:\text{Pb} \approx 4.5:1$;

2212 — состав по Ca и Sr существенно изменяется при переходе от одной области к другой: при равновесии с фазой 2223 (области d, h, m, n) отношение $\text{Sr}:\text{Ca} \approx 2:1$; при равновесии с $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ отношение $\text{Sr}:\text{Ca}$ изменяется от 1.5:1 (область o) до 2.15:0.85 (область l); соотношение $\text{Bi}:\text{Pb} \approx 7.5:1$ почти всегда постоянно; содержание $(\text{Bi} + \text{Pb})$ изменяется от 2.05 (область c) до 2.25 (область i); при равновесии с фазой 2223 содержание $(\text{Bi} + \text{Pb})$ имеет промежуточное значение.

Фаза 2223 имеет узкие интервалы составов и на диаграмме представляет точку, соответствующую составу $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. В данном масштабе такое упрощение вполне оправдано, хотя при этом теряется ряд областей, граничащих с фазой 2223 переменного состава. Ряд четырех- и трехфазных областей, окружающих область твердых растворов 2223, приведен на рис. 5.

Анализ данной фазовой диаграммы показал, что при выбранных инвариантах фаза $(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3$ может находиться в равновесии с твердыми фазами (области d, e, m, n), а также с фазами, включающими жидкость в качестве составляющей (области f и h). Важно, что даже небольшие вариации состава

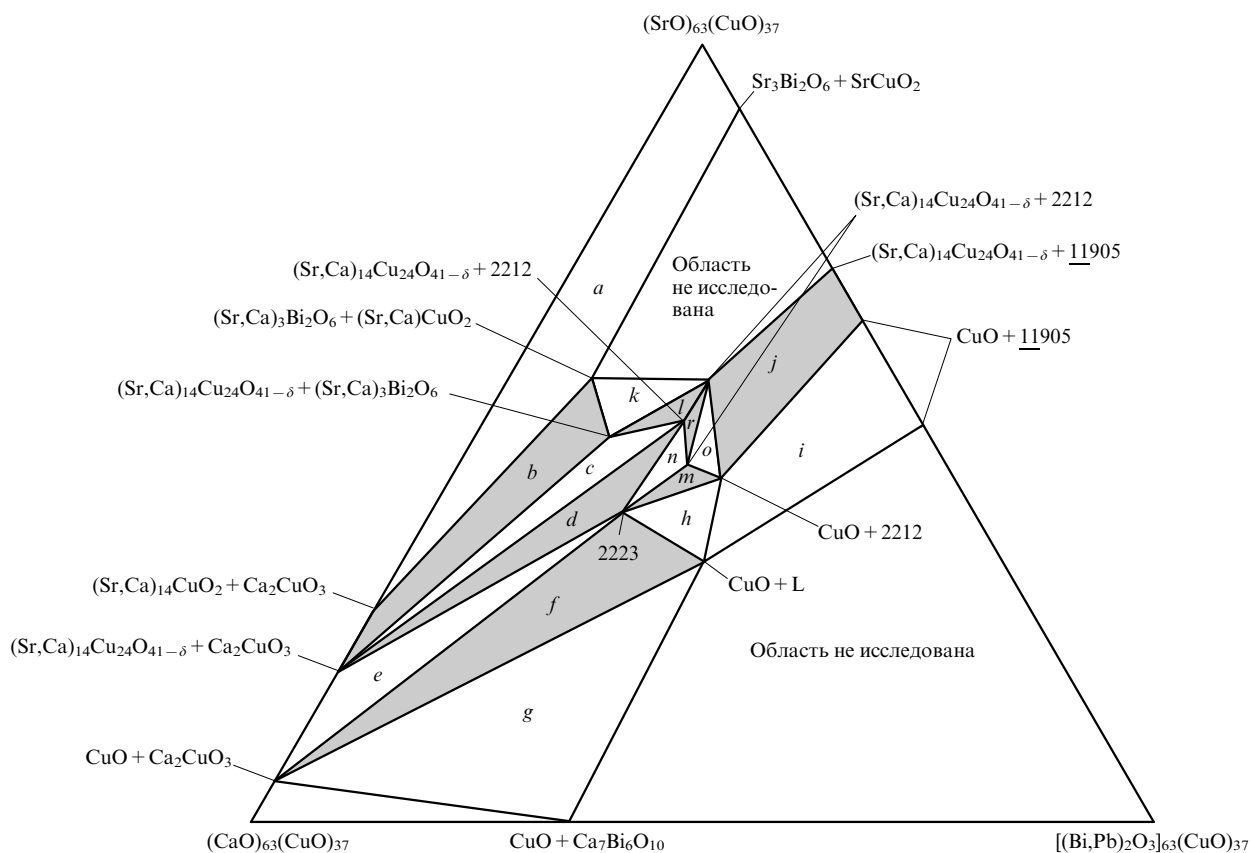


Рис. 7. Сечение концентрационного тетраэдра псевдочетверной системы $(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$ при постоянных соотношениях $[\text{SrO} + \text{CaO} + (\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3]:\text{CuO} = 63:37$ и $\text{Bi}:\text{Pb} = 1.8:0.4$ и температуре 850°C .¹²⁶

(а также температуры) могут приводить к разным фазовым композициям и к разному содержанию фазы 2223. На диаграмме видно, что области с участием фазы 2223 (*d, e, f, h, n, m*) обеднены висмутом и расположены ближе к стороне $(\text{SrO})_{63}(\text{CuO})_{37} - (\text{CaO})_{63}(\text{CuO})_{37}$, а области, включающие фазы 2212 и 2201 (*i, j, k, l, m, n, o, r*), — ближе к стороне $(\text{SrO})_{63}(\text{CuO})_{37} - [(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_3]_{63}(\text{CuO})_{37}$.

В работах^{177, 185, 208–210} исследовано влияние температуры на фазовый состав. Изучали политермические сечения псевдобинарных систем $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$ (см.^{177, 208–210}) и $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$.^{183–185} Эти системы были выбраны как наиболее информативные для анализа поведения сверхпроводящих фаз, поскольку в данном случае все сверхпроводящие фазы лежат на одной линии составов более сложных псевдотройных систем. На рис. 8 приведена фазовая диаграмма, соответствующая политермическому разрезу вдоль линии составов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$.¹⁷⁷ Видно, что в области между составами 2201 и 2212 с увеличением содержания CaCuO_2 линии ликвидуса и солидуса имеют разные наклоны. В области составов 2212–2223 фаза 2212 распадается на $2201 + (\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2 + \text{L}$ в довольно узком температурном интервале (887–894°C), а при более высоких температурах — на $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2 + \text{L}$.

Приведенные фазовые диаграммы отражают фазовое равновесие на воздухе, но результат может быть существенно иным при изменении концентрации кислорода в газовой фазе. Так, изучение составов, равновесных с $(\text{Bi,Pb})_2\text{2223}$, показало, что с уменьшением парциального давления кислорода наряду с увеличением содержания свинца в фазах 2212 и 2223 постепенно убывают количества Pb-содержащих фаз Ca_2PbO_4 и $\text{Pb}_4(\text{Sr,Ca})_5\text{CuO}_z$, и в конечном итоге вследствие их истощения может уменьшиться общее число равновесных фаз.¹⁴⁴

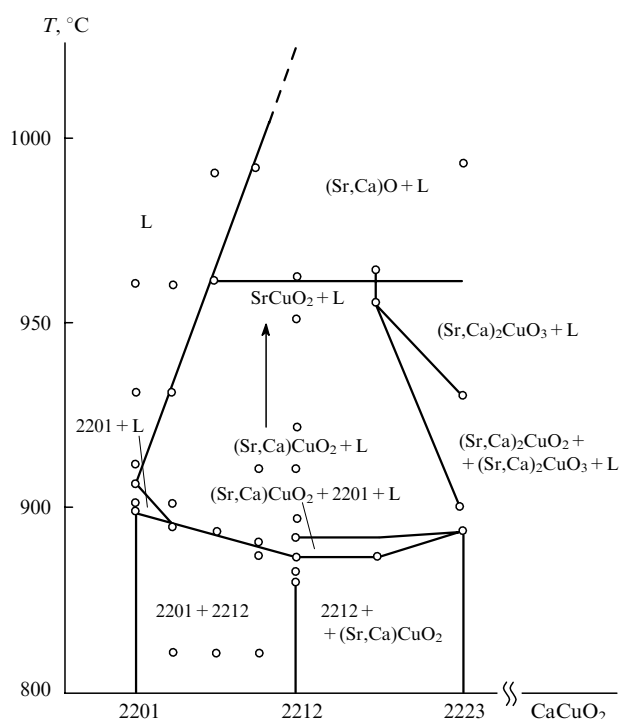


Рис. 8. Фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$ на воздухе.¹⁷⁷

Следует отметить, что зависимость вида фазовых диаграмм от парциального давления кислорода типична для всех ВТСП-систем.¹⁶⁹ При рассмотрении равновесий в таких системах, к сожалению, не всегда уделяют должное внимание кислородному обмену конденсированных фаз с газовой средой. При фазообразовании Bi-ВТСП активный обмен кислородом с газовой фазой, вызванный тем, что элементы системы (Bi, Cu и Pb) проявляют переменную степень окисления, приводит к тому, что при неконтролируемом кислородном обмене процесс фазообразования может протекать не в строго равновесных условиях.²¹⁰ Выделением кислорода сопровождается также перитектическое плавление фазы 2212.^{210, 211} В этом случае для получения однозначных результатов необходимо четко задавать и контролировать парциальное давление кислорода в газовой среде, так как составы фаз, которые могут находиться в равновесии с фазой 2212 в точке перитектического распада, и соответствующие этому распаду температуры непременно будут зависеть от p_{O_2} .¹⁶⁹

Поскольку процессы фазообразования Bi-ВТСП протекают в открытых термодинамических системах, следует также учитывать высокую летучесть отдельных компонентов (Pb, Bi или их оксидов). В работе²¹² показано, что при высоких температурах потеря массы образцов 2212 и 2223 происходит вследствие не только их разложения с выделением кислорода, но и улетучивания других элементов. Особенно заметны потери свинца, наблюдаемые как при синтезе фазы $(\text{Bi,Pb})_2\text{2223}$ на воздухе,^{213, 214} так и при ее синтезе в серебряной оболочке.²¹⁵

Для предотвращения потерь летучих элементов необходимо создавать высокое внешнее давление. (Эта проблема еще более актуальна в случае систем $\text{Ti} - \text{Ba} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ и $\text{Hg} - \text{Ba} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ с очень легколетучими элементами — Ti и Hg). В работе²¹⁶ найдено, что процесс разложения — рекристаллизации $(\text{Bi,Pb})_2\text{2223}$ при высоких давлениях становится обратимым, но условия создания закрытой термодинамической системы, позволяющие предотвратить неконтролируемые потери свинца при высоких температурах, достигаются лишь при общем давлении > 100 атм.

Для получения $(\text{Bi,Pb})_2\text{212/Ag-}$ и $(\text{Bi,Pb})_2\text{223/Ag-}$ лент важны сведения о влиянии серебра на фазовый состав. В твердом состоянии серебро не реагирует с фазами 2212 и 2223 и не образует с ними твердых растворов.^{217–219} Однако замечено, что на границе раздела исходной смеси с серебряной оболочкой происходит локальное образование жидкой фазы при температурах, более низких, чем температура основной массы,^{83, 220–224} что, очевидно, связано с существованием в системе $\text{Ag} - \text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ низкотемпературных эвтектик.^{170, 193, 195}

В литературе пока отсутствуют диаграммы состояния систем $\text{Ag} - \text{2223}$ и $\text{Ag} - (\text{Bi,Pb})_2\text{2223}$, но известны фазовые диаграммы для менее сложной системы $\text{Ag} - \text{2212}$, построенные по экспериментальным данным¹⁷⁰ и результатам расчета^{193, 195} с помощью так называемого метода CALPHAD (CALculation of PHase Diagram).²²⁵ Эти диаграммы отражают изменение фазовых соотношений при введении серебра, а также свидетельствуют о наличии в системе $\text{Ag} - \text{2212}$ эвтектик, температуры которых, как показано в работе¹⁹⁵, существенно зависят от парциального давления кислорода. Очевидно, что при разработке технологии получения лент необходимо учитывать влияние и серебряной оболочки, и парциального давления кислорода, а упрощенное рассмотрение процесса может привести к неудачам.

4. Температурные области образования и устойчивости фаз 2223 и 2212

Проблема повышения стабильности фаз 2212 и 2223, имеющая важное значение при разработке технологии их получения, обсуждалась во многих работах (см., например, ^{187, 193, 194, 216, 221–223, 226–246}). Условия образования и устойчивость некоторых Bi-ВТСП были приведены выше. Рассмотрим более подробно эту проблему с позиций термической стабильности фаз 2223 и 2212 в зависимости от таких технологических переменных, как газовая среда, добавки свинца и серебра, общее давление. Обсудим также реакции разложения фаз 2223 и 2212.

а. Фаза 2223

Сильное влияние на термическую устойчивость Bi-ВТСП оказывает парциальное давление кислорода. ^{214, 226, 227, 238–240, 243–248} Верхние границы термической устойчивости фаз 2223 и (Bi,Pb)2223 в зависимости от p_{O_2} приведены на рис. 9. Выше этих границ в области А происходит твердофазное разложение, в области В разложение сопровождается инконгруэнтным плавлением (штриховая линия, разделяющая эти области, проведена ориентировочно). Видно, что устойчивость фаз уменьшается с понижением p_{O_2} , а также, что наиболее выраженное различие в устойчивости 2223 и (Bi,Pb)2223 наблюдается в субсолидусной области А: (Bi,Pb)2223 значительно стабильнее по сравнению с 2223. В то же время влияние свинца мало сказывается в надсолидусной области В.

Уже в ранних работах по исследованию условий образования фазы 2223 было замечено, что уменьшение парциального давления кислорода ведет к заметному понижению температуры появления жидкой фазы, ^{168, 249–252} а температурная область, в которой возможно образование 2223, расширяется. ^{249, 251} Эти эффекты хорошо иллюстрирует рис. 10, на котором представлена диаграмма фазовой устойчивости (Bi,Pb)2223 в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (диаграмма построена на основе данных, приведенных в статье ²⁴¹, с учетом информа-

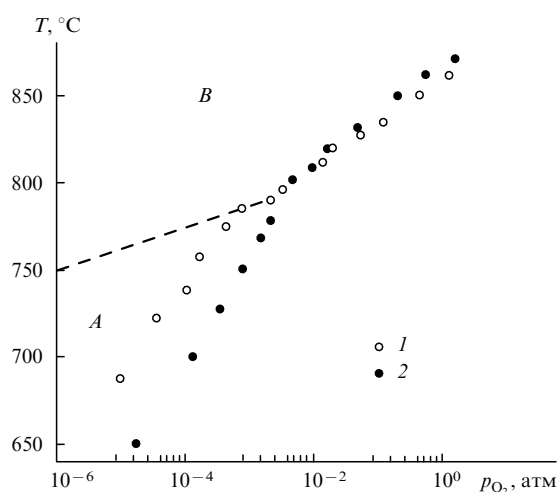


Рис. 9. Расположение высокотемпературных границ стабильности фаз 2223 и (Bi,Pb)2223 составов $Bi_{2.1}Sr_{1.9}Ca_{2.0}Cu_{3.0}O_z$ (1) $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.0}O_z$ (2) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (построено по данным работы ²²⁶).

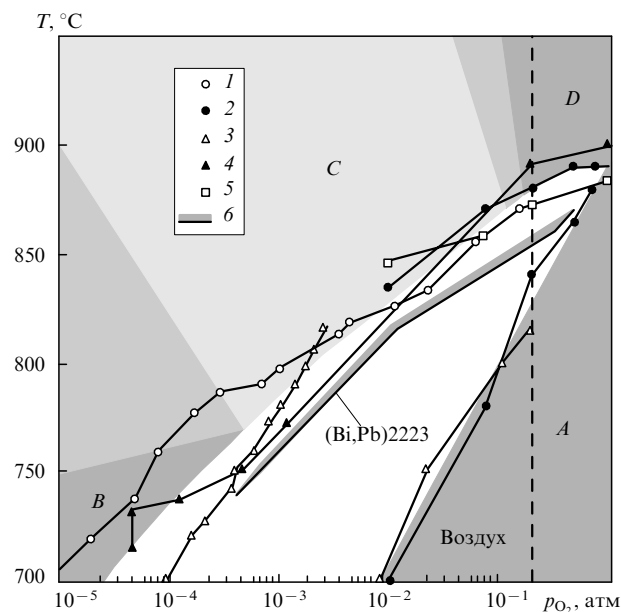


Рис. 10. Расположение границ стабильности фазы (Bi,Pb)2223 в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Данные работ ²²⁶ (1), ²¹⁴ (2), ^{237, 239} (3), ²³⁸ (4), ²¹⁶ (5), ²⁴⁰ (6).

ции, найденной нами в других литературных источниках). Некоторое расхождение результатов разных авторов, по-видимому, связано с разным содержанием свинца и других элементов в номинальных составах (Bi,Pb)2223. Другая причина расхождений — использование тиглей из разных материалов (Al_2O_3 , MgO), отличающихся реакционной способностью по отношению к (Bi,Pb)2223 (см. ²⁴¹). Несмотря на некоторую несогласованность данных, можно выделить «коридор» устойчивости (Bi,Pb)2223 — белая область на рис. 10. Выше границы этого «коридора» (Bi,Pb)2223 полностью разлагается вследствие перитектического распада, а в субсолидусной области потеря устойчивости, по-видимому, обусловлена химической метастабильностью этой фазы при пониженных температурах. ⁷⁰

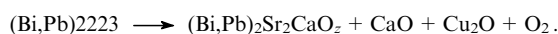
Внутри «коридора» устойчивости можно выделить очень узкую область, в которой образуется (Bi,Pb)2223 с минимальным количеством примесей. На диаграмме это оттененная линия, отражающая данные работы ²⁴⁰ для состава $Bi_{1.79}Pb_{0.34}Sr_{1.83}Ca_{1.97}Cu_{3.13}O_z$. При синтезе с варьированием температуры и парциального давления кислорода вдоль этой линии получали практически чистую фазу (даже в лучших образцах обнаруживали только следы Ca_2PbO_4 и CuO). Для других составов (Bi,Pb)2223 линия оптимальных параметров T и p_{O_2} немного смещена в ту или иную сторону, но принципиально ее ход не изменяется.

Характерно, что данная линия расположена ближе к высокотемпературной границе устойчивости (Bi,Pb)2223, выше которой фаза полностью разлагается. В промежуточной области — между этой линией и высокотемпературной границей устойчивости — фаза 2223 сосуществует с 2201 (помимо Ca_2PbO_4 и CuO), и чем выше температура, тем в большем количестве образуется фаза 2201. ²⁴⁰ При температурах ниже оптимальных фаза 2223 сосуществует с фазой 2212, и чем дальше от оптимальных температур, тем больше фазы 2212. ²⁴⁰ Процессы перехода от фазы 2223 к фазам 2212 и 2201 обратимы, но авторы работы ²⁴⁰ лишь в одном случае наблюдали совместное присутствие фаз 2201, 2212 и 2223.

Это свидетельствует о том, что в зависимости от условий процесс сильно сдвинут либо в одну, либо в другую сторону, и его направление крайне чувствительно к изменению температуры.

На диаграмме можно выделить несколько областей, отличающихся продуктами распада (Bi,Pb)2223. Области *A* и *B* отвечают твердофазному разложению, области *C* и *D* — разложению с инконгруэнтным плавлением (границы между областями *B*, *C* и *D* проведены условно). По данным исследований^{214, 233, 253, 254}, в области *A* разложение фазы (Bi,Pb)2223 сопровождается появлением Ca_2PbO_4 , а по данным работы²⁵⁵ — данная фаза разлагается с образованием $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_z$ (3221). Анализируя эти результаты, авторы статьи²⁴¹ пришли к выводу, что более вероятно образование фазы 3221. Она формируется на воздухе при температурах $< 830^\circ\text{C}$ (см.²⁵⁵) при частичном распаде (Bi,Pb)2223, причем разложение обратимо: при 850°C вновь образуется (Bi,Pb)2223. Разложение (Bi,Pb)2223 протекает достаточно медленно и даже при длительности отжига 120 ч (Bi,Pb)2223 остается доминирующей фазой.²¹⁴ Количество разложившейся фазы увеличивается по мере удаления от области устойчивости.^{233, 255}

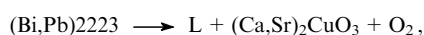
В области *B* механизм твердофазного разложения иной. В этом случае протекают параллельные и последовательные реакции.²²⁶ Суммарную реакцию можно записать в виде



Промежуточными Bi-содержащими продуктами являются (Bi,Pb)2212 и (Bi,Pb)2201, а конечным — (Bi,Pb)2210. Свинец, освобождающийся при распаде (Bi,Pb)2223, полностью входит в эти висмутсодержащие продукты. В отсутствие свинца разложение в данной области идет по реакции²²⁶



В надсолидусной области *C* в диапазоне $2 \cdot 10^{-4} < p_{\text{O}_2} < 0.2$ атм распад (Bi,Pb)2223 сопровождается образованием жидкой фазы и $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$

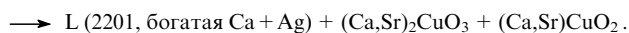
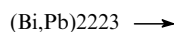


а в области *D* ($p_{\text{O}_2} > 0.2$ атм и $T > 850^\circ\text{C}$) помимо жидкой фазы и $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ дополнительно образуется $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$.²²⁶ Состав жидкой фазы, определенный после ее кристаллизации, отвечает соотношению $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2.0 : 1.63 : 0.31 : 1.20$, очень близкому к аналогичному соотношению в твердом растворе 2201. Образование 2201 при высокотемпературном разложении (Bi,Pb)2223 отмечено также в работах^{214, 227, 240, 241}.

Данные о влиянии серебра на термическую стабильность (Bi,Pb)2223 неоднозначны.^{222–224, 226, 235, 240, 241} Так, в работе²²⁶, в которой исследована устойчивость (Bi,Pb)2223 в присутствии серебра в довольно широком интервале температур ($650–885^\circ\text{C}$) и парциальных давлений кислорода ($10^{-5}–1.0$ атм), утверждается, что серебро крайне слабо влияет на термическую стабильность (Bi,Pb)2223. Однако показано, что при добавлении этого металла к (Bi,Pb)2223, как и в случае фазы 2212, заметно снижается температура инконгруэнтного плавления (на 10°C (см.²⁴⁰) и даже на 30°C (см.¹²⁵)).

Детальному изучению воздействия серебра на (Bi,Pb)2223 посвящены работы^{241, 256}. Была исследована термическая стабильность (Bi,Pb)2223 в контакте с серебром в диапазоне температур $830–905^\circ\text{C}$ на воздухе и в смеси 95% Ag + 5% O_2 . Изучение химических и микроструктурных превращений, происходящих вблизи границы раздела с се-

ребром, показало, что при термообработке в течение 2 ч в области *A* (при 830°C на воздухе) и в области устойчивости (Bi,Pb)2223 (при $845–865^\circ\text{C}$ на воздухе) протекают процессы, ограниченные поверхностью раздела (Bi,Pb)2223 с Ag. Вблизи верхней температурной границы устойчивости образец незначительно разлагается, но в месте контакта с серебром (Bi,Pb)2223 плавится с полным разложением. При высоких температурах в областях *C* и *D* менее чем за 2 ч (Bi,Pb)2223 разлагается по реакции²⁴¹



При этом серебро растворяется в жидкой фазе и диффундирует сквозь нее, обеспечивая дальнейшее инконгруэнтное плавление в приграничной области.

Первые исследования устойчивости (Bi,Pb)2223 при высоких значениях изостатического давления проведены авторами работы²⁵⁷. Было найдено, что при 850°C , парциальном давлении кислорода 0.08 бар и общем давлении 0.4 кбар (Bi,Pb)2223 не разлагается и сохраняет сверхпроводимость. Однако при очень высоких давлениях (54 кбар) эта фаза разлагается с образованием неизвестной фазы и модифицированной фазы 2223 (с большим параметром решетки *c*). При этом сверхпроводимость исчезает, но после стандартного отжига образцов при атмосферном давлении сверхпроводимость восстанавливается. Это свидетельствует об обратимости процессов разложения — кристаллизации при переходе от высоких давлений к низким.

Более детальное исследование влияния высокого давления на устойчивость (Bi,Pb)2223 проведено в работе²¹⁶. Полученные зависимости изменения температуры разложения (Bi,Pb)2223 с изменением давления представлены на рис. 11.

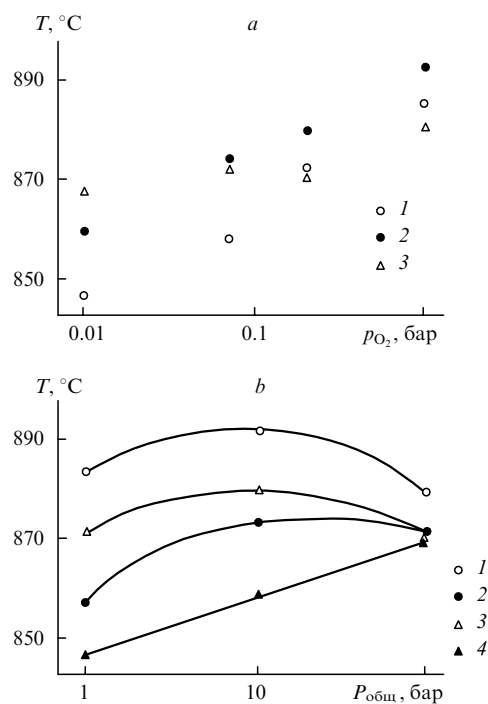


Рис. 11. Зависимости температуры разложения фазы (Bi,Pb)2223 от парциального давления кислорода (*a*) и общего давления газовой среды (*b*).²¹⁶

a: $P_{\text{общ}} = 1$ (1), 10 (2), 100 (3) бар;

b: $p_{\text{O}_2} = 0.01$ (1), 0.07 (2), 0.2 (3), 1 (4) бар.

Видно, что эта температура зависит не только от p_{O_2} , но и от $P_{общ}$, и в исследованных пределах варьирования давлений диапазон ее изменения превышает 45°C .

Обращает на себя внимание характер зависимостей. При $p_{O_2} > 0.01$ бар зависимости температуры разложения от $P_{общ}$ имеют максимумы в районе $P_{общ} = 10$ бар. Этот интересный факт можно объяснить тем, что при отжиге (Bi,Pb)2223 свинец заметно улетучивается,^{164, 212–215, 258} вследствие чего изменяется состав. Изменение сильно зависит от изостатического давления.²¹⁶ Предельное содержание свинца в (Bi,Pb)2223 зависит от p_{O_2} (см.¹⁴⁴) и от температуры (см.^{70, 125, 126, 164–166}). Область содержаний свинца в (Bi,Pb)2223 в зависимости от температуры (см. рис. 4) имеет форму деформированного треугольника, за пределами которого начинается распад этой фазы. Уменьшение предельного содержания свинца в фазе (Bi,Pb)2223 при температурах $> 850^\circ\text{C}$ приводит к повышению температуры ее разложения. Под действием давления улетучивание замедляется, и чем выше давление, тем больше свинца остается в образце, и тем меньше скорость повышения температуры разложения. На каком-то этапе повышения давления может начаться понижение температуры разложения (что и наблюдали авторы исследования²¹⁶).

6. Фаза 2212

Исследования термической устойчивости фазы 2212 представляют интерес по крайней мере с двух точек зрения: они важны для направленного синтеза непосредственно этой фазы, а также для понимания механизмов формирования фазы 2223, поскольку образованию последней всегда предшествует появление фазы 2212 в качестве промежуточной.^{259–261}

Исследованию стабильности фазы 2212 при разных температурах посвящены работы^{221, 238, 262–266}, а фазы (Bi,Pb)2212 — публикации^{51, 204, 267, 268}. Закономерности плавления фазы 2212 изучали авторы статей^{154, 167, 177, 226, 228, 265}, а (Bi,Pb)2212 — статей^{147, 244, 268}. Установлено, что фаза 2212 плавится инконгруэнтно, причем температура плавления и фазовый состав между поверхностями ликвидуса и солидуса зависят от парциального давления кислорода и катионного состава соединения. Плавление и перитектический распад фазы 2212 сопровождается выделением кислорода.²²⁸

На рис. 12 представлены построенные нами на основании литературных данных высокотемпературные границы термической устойчивости 2212 и (Bi,Pb)2212 в зависимости от p_{O_2} . Штриховая кривая представляет собой усредненный результат для 2212 по данным работ^{154, 226, 228, 238}, сплошные линии — экспериментальные данные^{244, 268} для (Bi,Pb)2212 с предельным содержанием Pb. В областях выше этих кривых фаза разлагается, причем при пониженных температурах и парциальных давлениях кислорода (область А) происходит твердофазное разложение, а в области В распад сопровождается инконгруэнтным плавлением. Видно, что фазы становятся менее устойчивыми с понижением p_{O_2} , а при одинаковых p_{O_2} перитектический распад (Bi,Pb)2212 происходит при более низких температурах, чем распад 2212. С увеличением содержания свинца в фазе (Bi,Pb)2212 ее температура плавления монотонно уменьшается.^{147, 148, 268} Температуры плавления образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ при разных p_{O_2} приведены в табл. 1.^{147, 268}

Понижение температуры плавления наблюдается также в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ при частичной замене

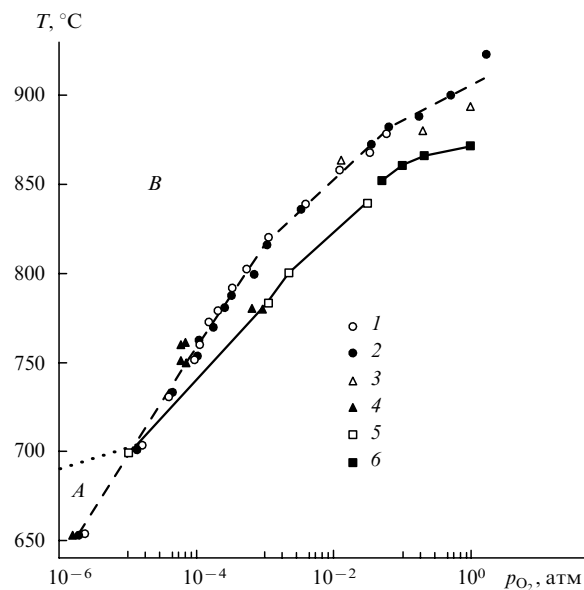


Рис. 12. Расположение высокотемпературных границ стабильности фаз 2212 (штриховая линия) и (Bi,Pb)2212 (сплошная линия) в зависимости от парциального давления кислорода. Построено по данным работ¹⁵⁴ (1),²²⁶ (2),²²⁸ (3),²³⁸ (4),²⁴⁴ (5),²⁶⁸ (6).

атомов стронция на кальций^{269–272} и при замене атомов кальция на стронций в $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$.¹⁴⁷ Эффект еще более усиливается при совместном влиянии двух отмеченных факторов — введении свинца и взаимном замещении атомов кальция и стронция.¹⁴⁷

В литературе приводятся разные продукты плавления фазы 2212. Например, сообщалось, что при плавлении на воздухе 2212 наряду с расплавом образуются такие фазы: $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2 + (\text{Sr,Ca})_4\text{Bi}_2\text{O}_7$ (см.^{263, 264, 273–275}), $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$,^{221, 265, 266} $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$,²⁷⁶ $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2 + (\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$,^{262, 277, 278} $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2 + 2201$,^{177, 210} 2201.^{116, 279} Расхождения обусловлены рядом причин. В работе¹⁴⁷ отмечено, что одна из причин заключается в том, что в исследуемых образцах могут содержаться вторичные фазы, которые переходят в расплав. Другая причина — изменение состава продуктов при разных температурах разложения. Для иллюстрации этого в табл. 2 приведены продукты разложения фазы 2212, образующиеся при повышении температуры при разных парциальных давлениях кислорода.²⁶³ Видно, что при изменении температуры и p_{O_2} фазовый состав продуктов разложения заметно меняется. Так, при повышении температуры на воздухе висмутсодер-

Таблица 1. Температуры плавления ($^\circ\text{C}$) образцов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ в зависимости от содержания Pb при разных парциальных давлениях кислорода (атм).²⁶⁸

x	$p_{O_2} = 0.05$	$p_{O_2} = 0.1$	$p_{O_2} = 0.21^a$	$p_{O_2} = 1.0$
0.0	861	869	876 (874)	880
0.1	—	—	— (873)	—
0.2	858	863	870 (870)	872
0.3	—	—	— (868)	—
0.4	856	862	869 (866)	871

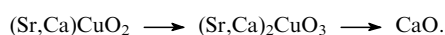
^a В скобках приведены данные работы¹⁴⁷.

Таблица 2. Последовательность образования продуктов разложения 2212 при повышении температуры при разных парциальных давлениях кислорода.²⁶³

p_{O_2} , атм	T , °C	Фазовый состав ^a
0.01	2212	
	850	(Sr,Ca)CuO ₂ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₂ (Sr,Ca) ₃ O ₆ + L
	860	(Sr,Ca)CuO ₂ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₂ (Sr,Ca) ₃ O ₆ + (Sr,Ca)O + L
	880	(Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₂ (Sr,Ca) ₃ O ₆ + (Sr,Ca)O + L
	891	Bi ₂ (Sr,Ca) ₃ O ₆ + (Sr,Ca)O + L
	920	(Sr,Ca)O + L
0.21	2212	
	890	(Sr,Ca)CuO ₂ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	900	(Sr,Ca)CuO ₂ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	925	(Sr,Ca)CuO ₂ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + L
	937	(Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + (Sr,Ca)O + L
	965	(Sr,Ca)O + L
1.0	2212	
	902	(Sr,Ca) ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	942	(Sr,Ca) ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	943	(Sr,Ca) ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + (Sr,Ca)CuO ₂ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	944	(Sr,Ca)CuO ₂ + (Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	963	(Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + Bi ₉ (Sr,Ca) ₁₆ O ₂ + L
	966	(Sr,Ca) ₂ CuO ₃ + (Sr,Ca)O + L

^a Приведенную в таблице фазу Bi₉(Sr,Ca)₁₆O₂ (см.^{173, 280}) часто рассматривают как моноклинную фазу несколько иного состава — Bi₂(Sr,Ca)₄O₇ (см.^{264, 281}), однако в работе²⁸² показано, что это одна и та же фаза.

жащая фаза постепенно исчезает, а купратные фазы последовательно претерпевают следующие изменения:²⁶⁵

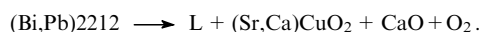


При низком парциальном давлении кислорода вместо Bi₉(Sr,Ca)₁₆O₂ образуется висмутат состава Bi₂(Sr,Ca)₃O₆. В атмосфере кислорода перитектический распад сопровождается образованием более богатого медью купрата (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ вместо (Sr,Ca)CuO₂ и (Sr,Ca)₂CuO₃.

Несмотря на то что наиболее полно исследовано плавление фазы 2212 на воздухе, вопрос о природе первой протекающей здесь перитектической реакции окончательно не решен. В работе¹⁴⁷, посвященной исследованию плавления фазы 2212 и ее твердых растворов с различным содержанием свинца и кальция (авторы особое внимание уделили фазовой чистоте исходного материала), висмутсодержащая фаза Bi₉(Sr,Ca)₁₆O₂ не была обнаружена. Рентгенофазовый анализ закаленных расплавов показал наличие 2201 и (Sr,Ca)CuO₂ во всех образцах, а также дополнительных фаз (Sr,Ca)₁₄Cu₂₁O₄₁ и (Ca,Sr)₂CuO₃, которые сменяют друг друга по мере изменения содержания кальция в исходной фазе 2212 и совместно не обнаруживаются. На основании проведенных исследований был сделан вывод, что 2201 кристаллизуется из жидкой фазы при охлаждении образцов, а (Sr,Ca)CuO₂ образуется при разложении 2212 и является равновесной фазой, сосуществующей с жидкостью. По мнению авторов, (Ca,Sr)₂CuO₃ и (Sr,Ca)₁₄Cu₂₁O₄₁ не являются равновесными продуктами первой перитектической реакции распада фазы 2212, а кристаллизуются наряду с 2201 из охлаждаемого расплава. С

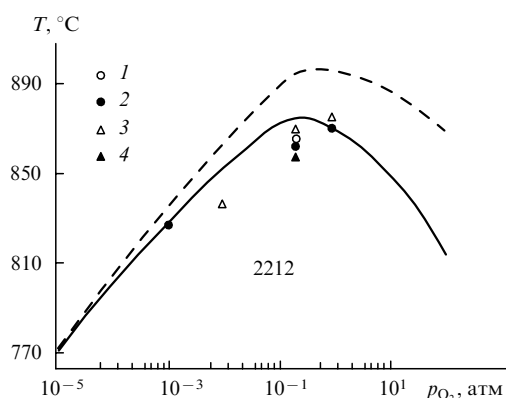
повышением температуры ситуация меняется. Сначала вместе с (Sr,Ca)CuO₂ при 900°C появляются следы (Ca,Sr)₂CuO₃,^{262, 278} а при более высоких температурах (Ca,Sr)₂CuO₃ полностью замещает (Sr,Ca)CuO₂.

Влияние p_{O_2} на продукты перитектического разложения (Bi,Pb)2212 менее исследовано по сравнению с 2212. Однако известно, что при $p_{O_2} > 0.55$ атм плавление (Bi,Pb)2212 приводит к образованию твердых свинецсодержащих продуктов, таких как (Sr,Ca)₂PbO₄,²⁶⁸ стабильность которых уменьшается с уменьшением парциального давления кислорода. При $p_{O_2} < 0.55$ атм и температурах 750–840°C твердые свинецсодержащие фазы вообще не образуются, и процесс разложения протекает по реакции²⁴⁴



Влияние серебра на перитектическое плавление фазы 2212 исследовано с использованием образцов 2212/Ag в работах^{221, 226, 228, 264, 265, 267, 283–287}, а с использованием (Bi,Pb)2212/Ag — в работах^{244, 268, 288}. На рис. 13 приведены расчетные границы термической устойчивости фазы 2212 в отсутствие и в присутствии серебра в зависимости от p_{O_2} .¹⁹⁵ Наряду с расчетными кривыми на этом рисунке представлены экспериментальные данные ряда авторов, неплохо согласующиеся с расчетными. Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом p_{O_2} разность между температурой плавления чистой фазы 2212 и температурой плавления образцов 2212/Ag увеличивается. Другая особенность — наличие на кривых максимумов при значениях p_{O_2} , близких к парциальному давлению кислорода воздуха.

Для синтеза Bi-ВТСП в качестве исходных веществ очень часто используют карбонаты стронция и кальция. Эти соединения характеризуются высокой термодинамической стабильностью, и в случае их неполного разложения вероятно нежелательное загрязнение материала углеродом в процессах предварительного отжига или синтеза. Данное обстоятельство необходимо учитывать, особенно при производстве лент. В последнем случае неполностью разложившиеся карбонаты или захваченные из воздуха небольшие количества CO₂ неизбежно приведут к примесям: серебряная оболочка проницаема для кислорода и непроницаема для CO₂. Присутствие остаточного углерода влияет на температуру плавления Bi-ВТСП. При прочих равных условиях в образцах

**Рис. 13.** Расчетные границы термической устойчивости 2212 в отсутствие (штриховая кривая) и в присутствии серебра (сплошная кривая) в зависимости от парциального давления кислорода.¹⁹⁵

Точки — данные работ¹⁷⁰ (1),²²⁸ (2),²⁶³ (3),²⁸⁴ (4).

(Bi,Pb)2223/Ag, сильно легированных углеродом (0.6 мас. %), температура начала плавления оказалась на 10–15°C ниже, чем в образцах без углерода.²⁸⁹ Температура перитектического плавления 2212/Ag и количество образующейся жидкости зависят не только от количества введенного серебра, но и от содержания углерода. Чтобы выделить отдельно влияние серебра и углерода на понижение температуры плавления фазы 2212, было проведено специальное исследование,²⁷³ показавшее, что в присутствии углерода температура плавления фазы 2212 снижается значительно меньше, чем в присутствии серебра. Вместе с тем влияние углерода возрастает с уменьшением парциального давления кислорода, а серебра, наоборот, уменьшается.

В работе²⁹⁰ показано, что парциальное давление CO₂ существенно влияет на стабильность фазы 2212 и фазовые соотношения в системе Bi₂O₃–SrO–CaO–CuO. Даже небольшие количества CO₂ могут быть причиной разложения 2212 с образованием жидкой фазы, CuO и (Sr,Ca)CO₃. При парциальном давлении CO₂ выше 10^{–2} атм фаза 2212 вообще не может быть синтезирована (даже с сопутствующими фазами) при любых температурах. Ясно, что при производстве лент в случае использования предшественников, содержащих недоразложившиеся карбонаты, могут возникнуть локальные области с повышенной концентрацией CO₂, что может стать причиной нежелательных реакций и нарушения однородности материала, а это, в свою очередь, приведет к ухудшению характеристик ВТСП. Так, показано, что ухудшение транспортных свойств Bi-ВТСП зависит от количества примесного углерода.^{291–296}

Фаза 2212, как и 2223, имеет низкотемпературную границу устойчивости. При длительном отжиге на воздухе при 790 ± 5°C фаза 2212 разлагается с образованием Bi₂Sr₂CuO_{6+δ} и Bi₂(Sr,Ca)O₄.²³⁸ Аналогичные продукты распада обнаружены²⁹⁷ после отжига монокристаллов 2212 при 400–750°C.

Несколько по-другому ведет себя при отжиге (Bi,Pb)2212. При отжиге на воздухе (~700°C) эта фаза теряет свинец и образуется Pb₃Bi_{0.5}Sr_{2.5}Ca₂CuO_z (3221).^{50, 267} Процесс обратим — после отжига при ~860°C полностью восстанавливается прежний состав (Bi,Pb)2212.²⁶⁷ Образование фазы 3221 и обратный процесс — формирование фазы (Bi,Pb)2212 — сопровождаются существенным изменением массы образцов.²⁹⁸ Это связано с поглощением кислорода и его последующей потерей при химических превращениях свинецсодержащих соединений с повышением температуры. Дело в том, что фаза 3221, равно как и Ca₂PbO₄, содержит свинец в степени окисления, близкой к +4 (см.²⁵⁵), а в (Bi,Pb)2212 — в степени окисления, близкой к +2 (см.²⁹⁹). Изменение степени окисления атомов свинца в химических процессах, естественно, приводит к изменению содержания кислорода в системе.

При перитектическом плавлении фазы 2212 кислородный обмен с газовой средой происходит быстро,^{228, 300} но до плавления разложение и обмен кислородом характеризуются замедленной кинетикой.²⁶⁷ Поэтому, как показал Флюкигер с соавт.,^{7, 51, 52, 204} при быстром нагреве (2 град·мин^{–1}) на воздухе «чистая» фаза (Bi,Pb)2212 практически не разлагается до температуры 880°C, при которой она начинает плавиться. Однако в смеси с Ca₂CuO₃ и CuO при такой же скорости нагрева свинец из (Bi,Pb)2212 переходит в фазу 3221, причем это происходит уже в области относительно низких температур (> 400°C). Выше 835°C фаза 3221 начинает разлагаться, и вновь образуются (Bi,Pb)2212, Ca₂CuO₃ и CuO.^{7, 51, 52, 204} из которых при дальнейшем повышении температуры и дли-

тельной выдержке формируется фаза (Bi,Pb)2223. Повторное образование фазы (Bi,Pb)2212 непосредственно перед образованием (Bi,Pb)2223 — важное промежуточное звено. В серии работ Гривела с соавт.^{119, 156, 259, 260} показано, что при этом происходит обогащение фазы 2212 не только свинцом, но и кальцием (в системе без свинца — только кальцием) сверх стехиометрического количества. Такую трансформацию фазы 2212 (подтвержденную также в работах^{99, 206, 215}) можно считать подготовительным этапом, облегчающим последующее образование фазы 2223 вследствие более низких стабильности и температур плавления твердых растворов фазы 2212 по сравнению со стехиометрической фазой 2212.^{147, 167, 259, 301}

Сравним влияние свинца на термическую устойчивость фаз 2223 и 2212 при разных значениях p_{O₂}. При введении свинца в фазу 2223 сдвигается граница ее устойчивости в сторону более высоких температур в субсолидусной области, при этом граница устойчивости этой фазы в надсолидусной области мало изменяется²²⁶ (см. рис. 9). Для фазы 2212, напротив, различие температурных границ устойчивости проявляется в надсолидусной области (см. рис. 12). При этом граница устойчивости (Bi,Pb)2212 сдвигается в сторону более низких температур по сравнению с границей устойчивости 2212.²²⁶ Таким образом, при варьировании температуры и p_{O₂} влияние свинца на границы устойчивости фаз 2223 и 2212 существенно различное. По-видимому, это имеет принципиальное значение для процесса образования 2223, включающего распад промежуточной фазы 2212. При введении свинца повышается стабильность фазы 2223 и облегчается ее образование вследствие более легкого перитектического распада фазы (Bi,Pb)2212, чем 2212. Еще в большей степени облегчается перитектический распад (Bi,Pb)2212 при совместном введении свинца и кальция,^{147, 167} что имеет место при синтезе (Bi,Pb)2223.^{259, 301}

III. Корреляции сверхпроводящих свойств с химическим составом и кристаллической структурой висмутсодержащих сверхпроводников

1. Реальная структура и транспортный ток

Реальная структура (или микроструктура) материала непосредственно влияет на величину транспортного тока, который может протекать через сверхпроводник. Для беспрепятственного протекания сверхпроводящего тока толщина межгранульных прослоек, возникающих вследствие сегрегации примесей и из-за других неоднородностей, не должна превышать так называемую длину когерентности (ξ), которая в оксидных ВТСП почти на порядок меньше, чем в низкотемпературных сверхпроводниках.³⁰² В химических системах с тремя структурно родственными фазами и набором других сопутствующих фаз чрезвычайно трудно избежать наличия примесей, поэтому в ВТСП-материале толщина межзеренных прослоек практически всегда существенно превышает длину когерентности. В этом заключается одна из причин резкого падения плотности критического тока на границах зерен.

Другая причина ухудшения токонесущей способности — высокая анизотропия физических свойств в разных кристаллографических направлениях, которая для Bi-ВТСП в силу специфики их кристаллической структуры еще более ярко выражена, чем у известных лантан- и иттрийсодержащих ВТСП.³⁰³ В Bi-ВТСП электропроводность в плоскости *ab* на

несколько порядков выше, чем в направлении c ,^{304,305} т.е. электропроводность имеет в существенной мере двумерный характер, и ток почти полностью протекает в плоскости ab . Считается, что расположенные в этой плоскости слои CuO_2 ответственны за сверхпроводимость.

Значения длин когерентности Bi -ВТСП, найденные разными методами, приведены в табл. 3. Результаты плохо коррелируют между собой. Это связано, с одной стороны, с различиями составов исследуемых образцов, а с другой — с принципиальными трудностями определения такого рода характеристик. Однако в данном случае для нас важен порядок величин. При анализе представленных данных выявлена анизотропия длины когерентности в плоскости ab и вдоль оси c . Другие фундаментальные физические характеристики — нижнее и верхнее критические поля и глубина проникновения поля — также явно анизотропны.³¹³ Сверхпроводящие зерна разориентированы относительно друг друга, и этот фактор также способствует нарушению однородности материала и приводит к ухудшению его транспортных свойств.³¹⁴ Плотность критического тока через границы раздела существенно зависит от взаимной пространственной ориентации образующих их кристаллитов.

Однако до конца не выяснен вопрос о путях прохождения тока через границы раздела.³¹⁵ Предложен ряд моделей, описывающих возможные варианты протекания тока через межзеренные границы. Это так называемые модели «разупорядоченных связей»,³¹⁶ «кирпичной стены»,^{317,318} «железнодорожных стрелок».^{30,319,320} Каждая из этих моделей отражает возможный характер ориентаций зерен относительно друг друга и устанавливающих при этом связей.

В соответствии с наиболее простой схемой прохождения тока расположение (укладку) пластинчатых кристаллитов считают подобным расположению кирпичей в стене. В этом случае все кристаллиты ориентированы в направлении оси c , но разориентированы в плоскости ab , поэтому образуются границы кручения. Такой вариант характерен для монокристаллов или отдельных элементов поликристаллического материала. Согласно модели «кирпичная стена», слабые связи образуются границами кручения.

Детальное рассмотрение микроструктуры лент $(\text{Bi,Pb})2223/\text{Ag}$ с высокими плотностями критических токов показало, что основными границами раздела служат малоугловые границы между ламелями (наборами сросшихся пластинчатых кристаллитов). Этот факт положен в основу

построения модели «железнодорожных стрелок», постулирующей возможность протекания тока также через малоугловые границы раздела. Полагают, что такой микро-механизм наиболее адекватно описывает прохождение тока в текстурированных $(\text{Bi,Pb})2223/\text{Ag}$ -лентах.⁵²

В нетекстурированных керамиках, в которых сверхпроводящие зерна ориентированы случайным образом, важную роль в ограничении транспортного тока играют высокоугловые границы, а также прослойки примесей и механические нарушения сплошности образцов.

В настоящее время накоплено много экспериментальных данных о влиянии границ раздела на плотность критического тока (см. обзоры^{316,321}). Так, найдено, что ухудшение токо-несущей способности материала на границах кручения может возникать из-за локальных вариаций на них (или вблизи них) химического состава.³²² Однако появление границ кручения не всегда сопровождается нарушением состава. Были изготовлены Bi -ВТСП с высококачественными границами кручения, через которые сверхпроводящий ток проходил так же, как в составляющих их монокристаллах.^{323–325}

Ухудшение токовых характеристик на малоугловых границах наклона может быть вызвано локальным изменением состава на границах раздела и напряжениями, обусловленными краевыми дислокациями. Наблюдается резкая экспоненциальная зависимость плотности критического тока от угла наклона границ раздела, что выражается в сильном падении j_c уже при малых углах разориентации.³²⁶ Возможно, такая чувствительность токовых характеристик к ориентации границ раздела или к степени текстуры является причиной пространственной вариации значений критического тока в лентах. В частности, найдено, что наибольший сверхпроводящий ток течет по тонкому слою сверхпроводника вблизи серебряной оболочки.³²⁷

Плотность транспортного тока через высокоугловые границы между кристаллитами, напротив, относительно слабо зависит от угла разориентации,³²⁶ но вместе с тем она на два–три порядка ниже, чем в самом кристаллите. Такое соотношение наблюдается в нетекстурированной керамике.

Следует отметить, что до сих пор вопрос о механизме (или механизмах) подавления тока границами раздела остается дискуссионным.³²⁶ Тем не менее использование накопленной информации способствовало значительному прогрессу в области достижения высоких значений плотностей критических токов, в частности в лентах $(\text{Bi,Pb})2223/\text{Ag}$.

Таблица 3. Длины когерентности висмутсодержащих ВТСП.

$\xi_{ab}(0)$, нм	$\xi_c(0)$, нм	Анизотропия длины коге- рентности	Ссылки
<i>Фаза 2212</i>			
4.2	0.1	42	303
3.5	0.13	27	306
3.2	0.06	53	307
3.1	0.4	8	308
2.7	0.045	60	309
2.7	0.18	15	310
0.9	0.05	18	311
<i>Фаза 2223</i>			
3.3	0.18	18	306
2.0	0.03	67	73
2.9	0.093	31	312

2. Примеси и пиннинг магнитного потока

Гранулярное строение поликристаллических Bi -ВТСП оказывает двойственное влияние на критический транспортный ток: с одной стороны, межгранулярные слабые связи ограничивают j_c , а с другой — они наряду с дефектами кристаллической структуры сверхпроводника могут создавать дополнительные условия для пиннинга магнитных вихрей и повышения значения j_c .^{328,329} Висмутсодержащие ВТСП характеризуются наличием центров пиннинга с относительно низкой энергией, которые способны удерживать магнитные вихри лишь при очень низких температурах. При температуре выше 20–30 К происходит разрушение сверхпроводящей способности материала термически активированным магнитным потоком: с ростом температуры плотность критического тока быстро уменьшается, и одновременно она резко снижается вследствие повышения интенсивности магнитного поля (при 20 К значение j_c уже в поле с индукцией 2 Тл уменьшается примерно на два порядка⁶).

Таким образом, проблема улучшения транспортных свойств Bi-ВТСП связана, по крайней мере, с решением задач улучшения микроструктуры материала и связей между зёрнами, а также повышения энергии пиннинга магнитного потока и увеличения числа центров пиннинга. Рассмотрим эти задачи с точки зрения возможного положительного влияния примесей на свойства Bi-ВТСП.

Положительная роль примесей в Bi-ВТСП может проявляться в следующем:

- примеси, особенно легкоплавкие, могут способствовать образованию фаз Bi-ВТСП и расширению диапазона условий формирования сверхпроводника;^{330, 331}

- добавки могут способствовать стабилизации Bi-ВТСП и увеличению содержания последних в композиционном материале с соответствующим уменьшением вторичных фаз;³³²

- примеси могут улучшать микроструктуру материала, способствуя формированию текстуры, увеличению размеров зёрен и улучшению межзёренных связей;³³³

- примеси могут служить эффективными центрами пиннинга магнитного потока;^{37, 334}

- примеси могут улучшать механические характеристики материала.³³⁴

Из сказанного следует, что именно специально созданные композитные Bi-ВТСП должны обладать наиболее высокими функциональными характеристиками. Важной задачей при синтезе таких ВТСП является поиск примесей и условий их введения, при которых улучшаются сверхпроводящие свойства основного вещества. Это могут быть добавки, практически не реагирующие со сверхпроводящей фазой³³⁵ либо образующие совместимые фазы (равновесные с фазой сверхпроводника), причем замещение катионов сверхпроводника катионом добавки должно быть минимальным.³³⁴

Для улучшения микроструктуры использовали добавки, способствующие фазообразованию и укрупнению сверхпроводящих зёрен, а также улучшению контактов между ними. Примером этого является влияние свинца на синтез фазы 2223.^{336, 337} При формировании микроструктуры (Bi,Pb)2223 положительную роль играет небольшой избыток кальция и меди.^{213, 338–340} Благоприятны также добавки сульфата стронция,³¹⁴ борсодержащих фаз,^{330, 341–344} карбида кремния,³⁴⁵ оксида ванадия.³⁴⁶ В ряде работ отмечено позитивное влияние на микроструктуру введения оксида магния в сверхпроводящую матрицу: небольшие добавки мелкодисперсного MgO в виде високеров (нитевидных кристаллов) в керамики 2212 (см.^{347–349}) и (Bi,Pb)2223,^{333, 350} в ленты 2212/Ag (см.³³²) и (Bi,Pb)2223/Ag (см.^{351, 352}) способствуют повышению плотности критического тока за счет улучшения межзёренных связей,^{349–351} уменьшения включений вторичных фаз^{332, 349, 352} и более выраженной текстуры.^{333, 347–349, 353–357} Отмечено также, что при введении високеров MgO в (Bi,Pb)2223 улучшаются механические свойства композита.³⁵⁸ В работах^{332, 351, 353} указано, что при добавлении MgO наряду с улучшением микроструктуры материала увеличивается и пиннинг магнитного потока. Такое же влияние могут оказывать и другие примеси, например SiC.³⁴⁵

Проблема увеличения эффективности пиннинга магнитного потока для Bi-ВТСП является наиболее острой.^{359, 360} Ее пытаются решить разными способами: путем формирования центров пиннинга за счет включений вторичных фаз, образующихся в системе Bi—(Pb)—Sr—Ca—Cu—O (см.^{146, 200, 253, 328, 361–379}), или при введении дополнительных элементов,^{345, 380–399} а также за счет дефектов, образующихся

при облучении,^{400–413} при термических и механических воздействиях.^{74, 414–416} Центрами пиннинга могут служить различные неоднородности структуры. Так, помимо примесных частиц, центрами пиннинга могут быть дефекты упаковки,⁴¹⁷ дислокации,^{415, 417} кислородные вакансии,⁴¹⁸ атомные замещения,^{380, 419} колоннообразные дефекты, появляющиеся при облучении ионами тяжелых металлов,^{400, 409} и другие дефекты кристаллической структуры.

Один из наиболее эффективных методов создания центров пиннинга — формирование колоннообразных дефектов диаметром 10–20 нм и длиной 1–10 мкм при облучении образца тяжелыми ионами.⁴¹¹ Однако ясно, что облучение — довольно сложный и дорогой способ, не очень практичный в случае протяженных изделий. Кроме того, при облучении достигается лишь малая глубина проникновения ионов, а сами дефекты имеют низкую термическую стабильность.⁴²⁰ Все это существенно ограничивает применимость этого метода.

Наиболее широко ведутся работы по созданию центров пиннинга путем введения добавок в сверхпроводник. Исследовано множество добавок, модифицирующих химический состав сверхпроводящих фаз или формирующих включения примесных фаз, совместимых со сверхпроводником. В ряде случаев получены обнадеживающие результаты. Так, многократное повышение значения j_c за счет увеличения эффективности пиннинга достигнуто в объемной керамике 2212 в композиции с высокодисперсными добавками (Sr,Ca)SnO₃,^{395, 399} (Sr,Ca)In₂O₄,³⁹⁶ Mg(Cu)O,^{274, 386} в лентах 2212/Ag с субмикрометровыми включениями SrZrO₃,³⁹⁰ в монокристаллах 2212 с микровключениями MgO,^{387, 388} а также в лентах (Bi,Pb)2223/Ag с включениями наночастиц MgO.^{351, 353, 384, 385} Следует отметить, что MgO — наиболее популярная добавка, используемая для улучшения токовых характеристик Bi-ВТСП. К приведенным примерам можно добавить увеличение эффективности пиннинга при введении нановискеров MgO в текстурированную керамику 2212 (см.³⁸³) и пленки 2212.³⁸² До последнего времени считалось, что оксид магния химически инертен по отношению к Bi-ВТСП. Однако в исследовании²⁷⁴ показано, что инертным является крупнокристаллический MgO, а мелкодисперсный активно реагирует с Bi-ВТСП с образованием твердого раствора Mg_{1-x}Cu_xO ($x \sim 0.1$). По-видимому, его и целесообразно использовать в качестве предшественника для синтеза композиций.

Привлекательна идея введения в сверхпроводник искусственно созданных наноразмерных образований, таких как углеродные нанотрубки. Авторами работы³⁹⁷ предпринята успешная попытка введения углеродных нанотрубок в керамику 2212: полученный композит обладал внутригранулярной плотностью критического тока на порядок большей, чем чистый образец. К сожалению, при высоких температурах углерод реагирует в окислительной среде, и для приготовления такого композита требуются специальные условия.

Широко применяется легирование сверхпроводящих фаз дополнительными химическими элементами. При этом возможно как замещение атомов в сверхпроводящей фазе, так и образование примесных фаз. Наиболее изучено частичное замещение атомов висмута свинцом. В этом случае с учетом пиннинга интерес представляет результат легирования свинцом кристаллов 2212.³²⁹ Оказалось, что фаза (Bi,Pb)2212 с высоким содержанием свинца расслаивается на два твердых раствора с образованием структуры с пластинчатыми доменами размером от 10 до 50 нм. Такой нанокompозит обладает повышенным значением j_c . Исследования влияния

других легирующих элементов, продукты взаимодействия которых совместимы с фазами 2212 и 2223, обобщены в работах^{37, 334}.

Центрами пиннинга могут быть также естественные примеси, в больших или меньших количествах присутствующие в Bi-ВТСП в качестве сопутствующих вторичных фаз. В ряде работ сообщалось о положительной роли малых количеств Ca_2CuO_3 или $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ в сверхпроводящей матрице. В их присутствии повышается j_c в бессвинцовых объемных керамиках 2223 (см.³⁶¹) и 2212,^{362, 363} в керамике 2223 со свинцом,^{364, 365} а также в проводах и лентах.^{366–371} Отмечено также положительное действие включений CuO в пленках 2212 (см.³⁷⁹) и наноразмерных преципитатов Ca_2PbO_4 в (Bi,Pb)2223/Ag-лентах.³⁵⁷

Содержание сопутствующих примесей можно регулировать, задавая исходный состав либо контролируя частичное разложение Bi-ВТСП путем небольшого изменения условий, например варьируя температуру. Разработке последнего подхода, позволяющего создавать наноразмерные или субмикронные выделения примесных фаз, посвящены публикации^{146, 253, 372–376}. Он основан на использовании равновесных фазовых диаграмм, с помощью которых выбирают условия синтеза сверхпроводящей фазы и ее перевода в многофазный композит. Обычно это осуществляют путем направленного частичного разложения сверхпроводника с применением отжига при температурах, выходящих за область существования однофазного состояния. Температуры отжига могут быть как выше, так и ниже температуры синтеза проводника. Концентрацию примесей и других дефектов можно контролировать, изменяя температуру и время отжига. Возможность формирования центров пиннинга таким способом продемонстрирована для фаз 2212,^{373–375} (Bi,Pb)2212,^{146, 376} (Bi,Pb)2223.³⁷² Хорошим примером реализации такого подхода является фаза 2212. Для нее характерны значительные температурные зависимости предельных содержаний кальция, стронция, висмута, свинца. Выход за температурные пределы существования однофазной области 2212 приводит к выделениям различных вторичных фаз. При разных направлениях перехода к температуре отжига (выше или ниже температуры синтеза) по-разному изменяются химический состав сверхпроводящей фазы и природа примесных фаз. Однако независимо от направлений этого перехода наблюдали улучшение транспортных свойств.³⁷⁶ Вместе с тем следует отметить, что формирование примесных выделений при низкотемпературных (ниже температур термодинамической стабильности 2212) отжигах оказывается не всегда удачным — возможны значительные кинетические затруднения при протекании соответствующих процессов.

Наибольшей эффективности пиннинга можно достичь, если примесные включения или дефекты будут соизмеримы с длиной когерентности данного сверхпроводника.^{421, 422} Для Bi-ВТСП эта длина < 10 нм (см. табл. 3). В то же время замечено, что характерный размер примесных выделений, ассоциируемых с трехмерными центрами пиннинга, достигает нескольких сотен нанометров.³⁷⁶ При этом крупные включения могут захватывать от одного до нескольких вихрей.⁴²³ В таком случае за пиннинг ответственны, по-видимому, границы раздела между примесью и сверхпроводником.³³² Возможно также, что решающую роль играет удельная поверхность выделений.³⁷⁵ Максимальная эффективность пиннинга достигается при оптимальном соотношении размеров выделений и их концентрации. При этом многократно возрастает внутригранульная плотность кри-

стического тока, это лишний раз свидетельствует о локализации дефектов внутри гранул. Что касается природы дефектов, то они могут быть результатом как примесных выделений, так и нарушений кристаллической решетки сверхпроводника при его распаде.³⁷⁵

Необходимо иметь в виду комплексную природу влияния примесей. Выше отмечалось, что примеси могут улучшать транспортные свойства сверхпроводника не только вследствие повышения эффективности пиннинга, но и за счет улучшения микроструктуры материала. В ряде случаев оба фактора действуют одновременно.^{332, 345, 349, 351, 353} Нами^{338, 339} было показано, что если при синтезе керамики (Bi,Pb)2223 в систему ввести небольшой избыток кальция и меди, то улучшение сверхпроводящих и электрофизических свойств будет связано не просто с наличием в ней примеси Ca_2CuO_3 как таковой, а с формированием микроструктуры с укрупненными гранулами. При этом существует оптимальный состав (в нашем случае $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_z$) с наилучшим комплексом сверхпроводящих и электрических свойств: максимальными значениями T_c , j_c , подвижностью носителей тока и минимальными значениями удельного электро- и магнитосопротивления. Такие образцы обладают большей плотностью и большим размером сверхпроводящих зерен, чем беспримесные образцы. Это дает основание полагать, что в данном случае обеспечивается наиболее тесный контакт между зернами сверхпроводника и формируется развитая сеть сверхпроводящих контактов с повышенной токонесущей способностью. Не исключено также, что с введением избытка кальция и меди в определенных условиях могут формироваться и эффективные центры пиннинга. Для образцов состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_{3.4}\text{O}_z$ энергия пиннинга оказалась такой, что сверхпроводящий транспортный ток сохранялся и в поле 0.8 Тл при 77 К.

3. Влияние химического состава и кристаллической структуры на температуру сверхпроводящего перехода

Висмутсодержащие ВТСП — типичные фазы переменного состава, свойства которых зависят от их катионного и анионного состава. В частности, для них, как и для других металлооксидных ВТСП, характерна нестехиометрия по кислороду, которая, по-видимому, играет немаловажную роль в определении T_c (особенно для фазы 2212). Поэтому для решения вопроса о природе сверхпроводящего состояния необходимо установление закономерностей влияния содержания кислорода и химического состава в целом на параметры сверхпроводимости. Этим и объясняется неослабевающий интерес к изучению влияния химического состава на свойства Bi-ВТСП.⁴²⁴

Наиболее вероятно, что избыточный кислород локализован в слоях $(\text{BiO})_2$,^{47, 425–427} о чем свидетельствуют данные, полученные методами нейтронной дифрактометрии,^{111, 428} высокоразрешающей электронной микроскопии,⁴⁷ растровой туннельной микроскопии⁴²⁶ и спектроскопии КР.⁴²⁹ Количество внедренного сверхстехиометрического кислорода зависит от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, и интервал изменений его содержания в Bi-ВТСП относительно невелик по сравнению, например, с интервалом изменения в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (напомним, что содержание кислорода сверх стехиометрии не превышает 0.34 для 2212 (см.^{138, 150–155, 430–434}) и (Bi,Pb)2223 (см.^{435, 436})).

Несмотря на относительно небольшой диапазон вариаций содержания кислорода в Bi-ВТСП, их сверхпроводящие

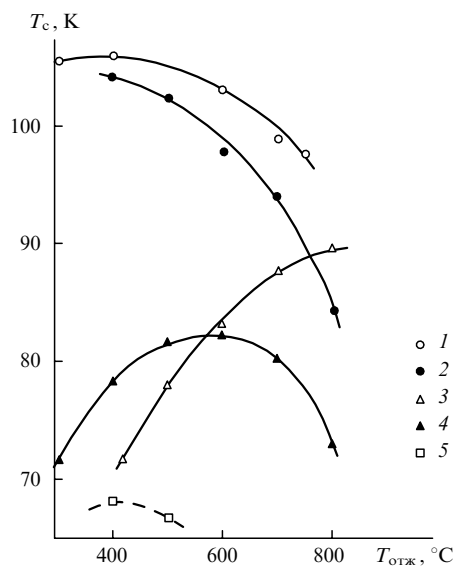


Рис. 14. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода от температуры отжига на воздухе с закалкой в жидкий азот для образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (1), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (2), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (3), $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (4), $\text{Bi}_2\text{SrCaCuO}_{6+\delta}$ (5).^{437, 438}

свойства весьма чувствительны к условиям окисления. Для иллюстрации влияния термических процедур на рис. 14 представлены зависимости T_c висмутсодержащих сверхпроводников от температуры отжига на воздухе.^{437, 438} Видно, что эффект весьма заметный.

Как и в других металлооксидных ВТСП р-типа, содержание сверхстехиометрического кислорода влияет на концентрацию дырок — носителей заряда.^{438–441} Предполагают, что сверхпроводимость в Bi-ВТСП возникает в результате динамического переноса дырок от слоев $(\text{BiO})_2$ к плоскости CuO_2 или электронов в противоположном направлении. Таким образом, слои $(\text{BiO})_2$ выступают в качестве доноров дырок в системе.^{47, 442} При этом степень окисления атома висмута уменьшается, соответственно увеличивается формальная степень окисления атома меди, согласно окислительно-восстановительной реакции^{427, 443, 444}



В этой связи отметим следующее. Авторы работы⁴⁴⁵ с помощью термогравиметрического анализа и разных методов титрования обнаружили в фазе 2212 присутствие сверхстехиометрического кислорода в двух формах, различающихся энергиями связи с катионами и легкостью удаления из образца. Найдено также,^{149, 168} что с увеличением содержания сверхстехиометрического кислорода в фазах 2212 и 2223 меняются его термодинамические характеристики, а следовательно, и свойства. И наконец, в работе⁴⁴⁶ установлено, что с увеличением содержания кислорода в 2212 неожиданно уменьшается степень окисления атома висмута (наряду с уменьшением периода модуляции в слоях $(\text{BiO})_2$ и увеличением планарных длин связей $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$ в слоях CuO_2). Есть и противоположные наблюдения, констатирующие увеличение степени окисления атома висмута в фазе 2212 с увеличением содержания кислорода.^{427, 443} В любом случае изменение степеней окисления атомов висмута и меди отражает перераспределение зарядов между слоем $(\text{BiO})_2$ и слоем CuO_2 , ответственным за сверхпроводимость.

К настоящему времени не сложилось единого мнения о реальном распределении заряда в слое CuO_2 между медью и кислородом. Дырки могут локализоваться в позициях атомов меди с образованием Cu^{3+} , в позициях атомов кислорода с образованием O^- , или на связях $\text{Cu} - \text{O}$ с образованием комплекса $[\text{Cu} - \text{O}]^+$ (см.⁴⁴⁷). Последний вариант общепринят и находит экспериментальное подтверждение.⁴⁴⁵ Дырки могут перераспределяться под действием различных факторов. Так, ниже T_c увеличивается число дырок на 2р-орбиталях атома кислорода и соответственно уменьшается на 3d-орбиталях атома меди.^{448, 449}

Для выяснения механизма сверхпроводимости оксидных купратов важно найти связь между параметрами сверхпроводимости и концентрацией носителей тока. Установлено, что максимальная критическая температура ($T_{c\text{max}}$) обеспечивается при оптимальном значении концентрации дырок. Вид таких зависимостей отражает диаграмма, представленная на рис. 15, на которой показано, как меняется относительная величина $T_c/T_{c\text{max}}$ в зависимости от числа дырок, приходящихся на один атом меди, для гомологической серии $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$.⁴³⁸ Нанесенные на кривую экспериментальные точки получены для образцов состава $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, отожженных на воздухе при разных температурах — от 300 до 800°C. Здесь же указаны расчетные интервалы варьирования плотностей дырок, образующихся в этих условиях в фазах 2201, 2212 и 2223.

Заметим, что анализ многочисленных экспериментальных данных выявил определенную универсальность соотношений между $T_c/T_{c\text{max}}$ и концентрацией дырок для многих купратных ВТСП р-типа.⁴⁵⁰ Несмотря на то что каждое индивидуальное соединение характеризуется своим максимальным значением T_c , изменение нормированной величины $T_c/T_{c\text{max}}$ от концентрации дырок во многих случаях подчиняется универсальной зависимости, график которой имеет вид параболы⁴³⁸ или кривой с пологим максимумом и резкими спадами с обеих сторон от него.⁴⁵⁰ Следовательно, чтобы достичь максимального значения T_c , необходимо обеспечить для данного сверхпроводника оптимальное содержание дырок, в противном случае их недостаток или избыток будет приводить к ухудшению параметров сверхпроводимости.

Концентрацию дырок обычно регулируют либо путем замещения катионов,^{451–461} либо отжигом образцов при определенных температурах и парциальных давлениях кислорода,^{437, 440, 441, 443, 458, 462–472} либо путем создания катионных вакансий.⁴⁷³ Во всех случаях в образцах изме-

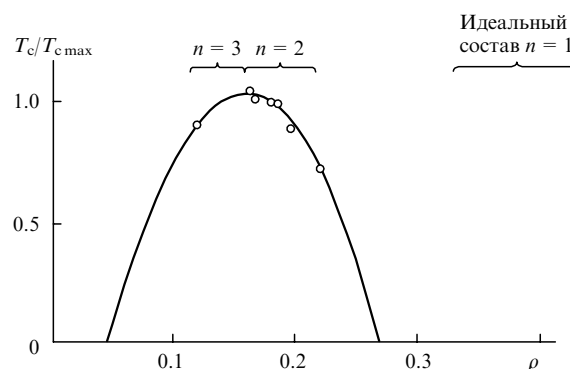


Рис. 15. Зависимость $T_c/T_{c\text{max}}$ от плотности дырок (ρ) для висмутсодержащих купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$.⁴³⁸

няется содержание кислорода. Но необходимо иметь в виду следующее: с изменением катионного состава содержание кислорода меняется вследствие изменения валентностей катионов (либо за счет вакансий), а при отжиге его содержание меняется в результате структурной реализации кислородной нестехиометрии под влиянием окисления (даже в упорядоченных фазах типа $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (см.⁴⁷⁴)). Это по-разному отражается на параметрах сверхпроводимости.

Влияние кислородной нестехиометрии на сверхпроводящие свойства Bi -ВТСП исследовалось для фазы $(\text{Bi,Pb})2223$,^{168, 438, 472, 475} и особенно интенсивно для фазы 2212.^{149–152, 430, 432, 437, 438, 440, 463–471, 476} Во многих работах отмечена отчетливая корреляция между содержанием сверхстехиометрического кислорода (фактора, влияющего на концентрацию носителей тока) и температурой перехода в сверхпроводящее состояние.^{437, 438, 440, 447, 458, 462, 465, 471, 475, 477–479} В ряде случаев зависимости T_c от содержания кислорода имели максимумы (рис. 16). Приведенные на этом рисунке кривые соответствуют концепции существования оптимальной концентрации носителей заряда, определяемой сверхстехиометрическим кислородом. Характер зависимостей кривых определяется катионным составом фазы 2212, а положения максимумов — как кислородным, так и катионным составом.

Взаимосвязь кислородной нестехиометрии со сверхпроводящими свойствами отмечена и для фазы $(\text{Bi,Pb})2223$,^{168, 438} хотя и менее выраженная, чем для фазы 2212. Для примера на рис. 17 представлены температуры начала и конца сверхпроводящего перехода и степени окисления атомов висмута и меди в зависимости от содержания кислорода в $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.27}\text{Sr}_{1.86}\text{Ca}_{2.09}\text{Cu}_{3.04}\text{O}_z$. Видно, что с увеличением содержания кислорода до $z = 10$ значение T_c возрастает, а при $10 < z < 10.15$ не меняется. Видно также, что основной вклад в изменение T_c вносит изменение степени окисления атома висмута. Однако и для фазы $(\text{Bi,Pb})2223$ существует оптимальное содержание кислорода, выше и ниже которого T_c несколько уменьшается.⁴⁷²

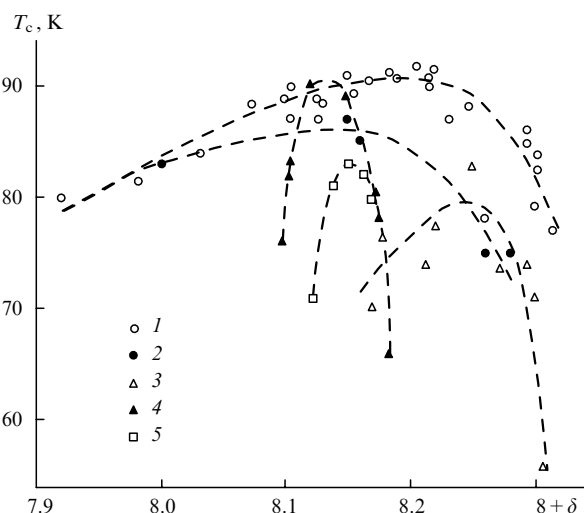


Рис. 16. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода в фазах 2212 разного состава. Состав: 1 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (см.⁴³²), 2 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (см.⁴⁷⁹), 3 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.88}\text{CaCu}_{2.14}\text{O}_{8+\delta}$ (см.¹⁴⁹), 4 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{1.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (см.⁴⁷⁴), 5 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (см.¹⁵⁰).

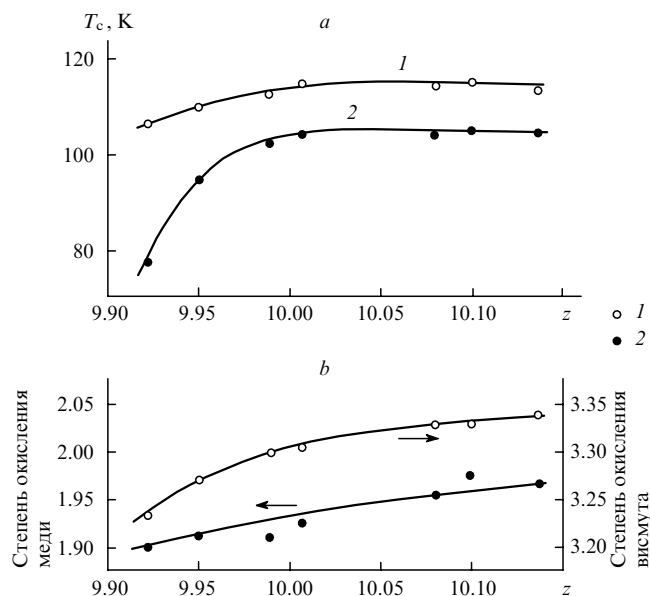


Рис. 17. Температуры начала (1) и конца (2) сверхпроводящего перехода (a) и усредненные степени окисления атомов висмута и меди (b) в зависимости от содержания кислорода в $\text{Bi}_{1.74}\text{Pb}_{0.27}\text{Sr}_{1.86}\text{Ca}_{2.09}\text{Cu}_{3.04}\text{O}_z$.¹⁶⁸

Таким образом, очевидно, что содержание сверхстехиометрического кислорода в Bi -ВТСП влияет на их сверхпроводящие свойства. Вместе с тем множество фактов свидетельствует о том, что в отличие от других купратных сверхпроводников в Bi -ВТСП сверхстехиометрический кислород не является решающим фактором, ответственным за сверхпроводимость. Действительно, если обратиться к рис. 16, то видно, что сверхпроводимость в фазе 2212 сохраняется и в образцах с идеальной стехиометрией по катионам и кислороду (т.е. в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$). Это означает, что концентрация сверхстехиометрического кислорода — не единственный параметр, влияющий на сверхпроводимость фазы 2212 (и, вероятно, ее гомологов), и что уже стехиометрические идеальные Bi -ВТСП-фазы обладают присущими им «внутренними» носителями тока, непосредственно не связанными с избыточным кислородом или с изменением катионного состава.^{427, 444, 479, 480} В этом случае концентрация дырок в слое CuO_2 определяется «самостоятельным» перераспределением заряда из слоев $(\text{BiO})_2$, являющихся так называемым «резервуаром» дырок.^{427, 444} Роль такого резервуара наиболее заметна именно при низких содержаниях сверхстехиометрического кислорода.^{447, 479} Определяющее влияние кислорода начинает сказываться только с увеличением его содержания в сверхпроводнике.

Как показано в работе,⁴⁴⁷ зависимость между содержанием кислорода и концентрацией дырок не линейная. На рис. 18 видно, как меняется концентрация дырок в фазе 2212 состава $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{1.48}\text{Ca}_{1.37}\text{Cu}_2\text{O}_{8.075+\delta}$ с увеличением содержания сверхстехиометрического кислорода. При его низком содержании концентрация дырок выше, чем определяемая только избыточным кислородом; при среднем содержании концентрация дырок почти полностью определяется избытком кислорода (каждый избыточный атом кислорода поставляет две дырки), при большом содержании каждый избыточный атом кислорода поставляет только одну дырку. Таким образом, число потенциальных носителей заряда

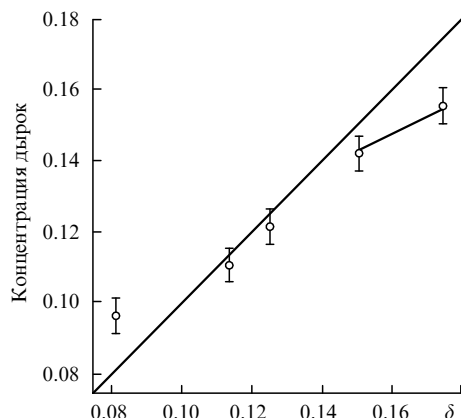


Рис. 18. Концентрация дырок в зависимости от содержания сверхстехиометрического кислорода в $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{1.48}\text{Ca}_{1.37}.\text{Cu}_2\text{O}_{8.075+\delta}$.⁴⁴⁷

Диагональная линия соответствует образованию двух дырок каждым избыточным атомом кислорода на 1 атом меди. Сегмент, объединяющий две верхние точки, соответствует образованию каждым избыточным атомом кислорода одной дырки на 1 атом меди.

определяется количеством сверхстехиометрического кислорода. Однако на это число влияют и другие параметры. В частности, общее число реальных дырок, т.е. дырок, находящихся в делокализованном состоянии, зависит от локального структурного порядка, особенно от локальной структуры вблизи катиона меди.⁴⁸¹ Изменение локального порядка влечет за собой смещение окислительно-восстановительных равновесий и влияет на процесс локализации – делокализации дырок.⁴⁸²

Внедрение сверхстехиометрического кислорода в Bi -ВТСП приводит к заметному изменению структурных характеристик; в частности, при этом изменяются параметры решетки, особенно c .^{152, 437, 479} В работе⁴⁷⁹ для фазы 2212 установлено, что с увеличением содержания кислорода параметр c вначале увеличивается, затем довольно резко уменьшается, симбатно ему меняется значение T_c . Уменьшение параметра c с увеличением содержания кислорода, вероятно, связано с повышенным электростатическим взаимодействием между висмутом и кислородом.⁷⁰ По-видимому, из-за повышенной ковалентности связей $\text{Bi}-\text{O}$ происходит сжатие слоев $\text{Bi}_2\text{O}_{2+\delta}$, и даже небольшое увеличение содержания кислорода вызывает уменьшение параметра c .⁴⁸³ Одновременно уменьшается расстояние между катионом меди и апикальным атомом кислорода⁴⁸⁴ и увеличиваются экваториальные длины связей $\text{Cu}-\text{O}$,⁴⁴⁶ что влечет за собой перераспределение дырок между слоями $(\text{BiO})_2$ и CuO_2 (см.^{483, 485}) и изменение T_c .

Корреляция между параметром c и T_c для фазы 2212 отмечена и авторами работ^{437, 438, 483}. Однако маловероятно, что изменение параметра c является определяющим для T_c и между ними существует однозначная зависимость. Действительно, если в твердых растворах 2223 и 2212 по мере замещения атомов стронция на кальций одновременно с уменьшением параметра c снижается T_c ,^{131, 133, 136, 138, 143, 153, 155, 439} то, например, при увеличении содержания висмута в $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ параметр c увеличивается, а T_c уменьшается (рис. 19).^{70, 138, 153} По-видимому, в приведенных примерах главным фактором,

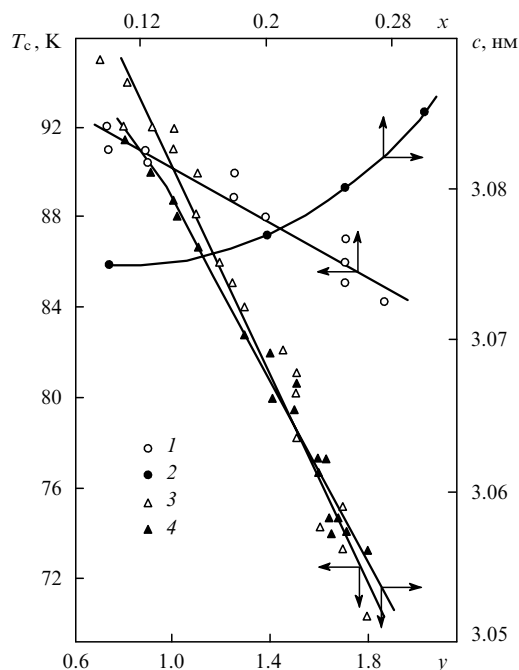


Рис. 19. Зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода (1, 3) и параметра решетки c (2, 4) от содержания висмута (1, 2) в образцах $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и кальция (3, 4) в образцах $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Построено по данным работы⁷⁰.

влияющим на T_c , является катионный состав, от которого зависит локальный структурный порядок.

При замещениях катионов происходят заметные локальные изменения структуры. Так, при замещении атомов стронция кальцием в фазе 2212 расстояние между катионом меди и апикальным атомом кислорода ($r(\text{Cu}-\text{O}_{\text{ап}})$) уменьшается.⁴⁸¹ Такая структурная перестройка приводит к тому, что даже образцы с одинаковым содержанием кислорода, но с разным соотношением $\text{Sr}:\text{Ca}$ из-за различий $r(\text{Cu}-\text{O}_{\text{ап}})$ и, следовательно, разных количеств дырок, введенных в слой CuO_2 , сильно отличаются по свойствам. Так, свойства упорядоченной по составу фазы 2212, отличающейся от твердых растворов с избытком кальция более длинной связью $\text{Cu}-\text{O}_{\text{ап}}$, более чувствительны к изменению содержания кислорода.⁴⁸¹

Анализ экспериментальных данных для фазы 2212 показал, что содержание в ней кислорода (рис. 20) увеличивается с увеличением содержания кальция и висмута и уменьшается с увеличением содержания стронция (см.^{138, 153}). Повышение содержания кислорода с увеличением содержания трехвалентного висмута по сравнению с содержанием двухвалентных стронция и кальция закономерно. В то же время влияние на содержание кислорода взаимной замены одинаково заряженных катионов стронция и кальция может показаться несколько неожиданным. Вместе с тем примеры изменения содержания кислорода при замене одинаково заряженных атомов известны: содержание кислорода в $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ уменьшается при замене атомов бария на имеющий меньший ионный радиус стронций.⁴⁸⁶ В этом случае важную роль играет структурный фактор. По-видимому, и в ряду твердых растворов 2212 имеют место изменения, требующие структурных компенсаций. При замене ионов стронция на кальций дополнительный кислород,

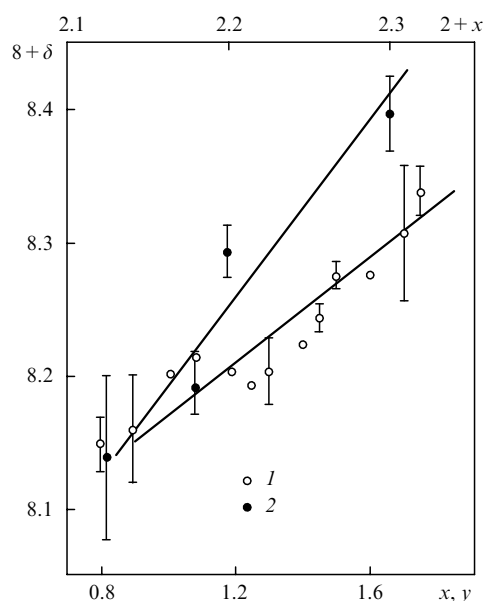


Рис. 20. Значение кислородного индекса в $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ в зависимости от содержания кальция (1) и в $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ в зависимости от содержания висмута (2).⁷⁰

вероятно, встраивается в слои $(\text{BiO})_2$ для компенсации возрастающего несоответствия между параметрами этих слоев и перовскитоподобного блока $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, при этом происходит дополнительная модуляция слоев $(\text{BiO})_2$.

Свойства твердых растворов чувствительны даже к низкотемпературному отжигу, при котором кислородная нестехиометрия практически не меняется, но происходит структурное упорядочение с делокализацией части носителей тока.⁴⁸⁷ Структурная перестройка при отжиге, приводящая к изменению T_c без заметного изменения количества сверхстехиометрического кислорода, отмечалась ранее в работах^{488, 489}. Но наиболее поразительный результат влияния отжига получен авторами статьи⁴⁶⁷, которые нашли, что монокристаллы 2212 с $T_c = 70-83$ К, отожженные при $450-550^\circ\text{C}$ на воздухе, в азоте или кислороде, имели одинаково высокое значение T_c , равное ~ 86 К, независимо от времени отжига и типа атмосферы. В данном случае решающую роль играет структурное упорядочение, и ключевым фактором здесь, вероятно, является кислородное упорядочение.⁴⁷⁰ В работе⁴⁹⁰ показано, что при отжиге образцов висмутсодержащих сверхпроводников 2201, 2212 и 2223 для всех них характерен структурный фазовый переход, при котором кислородная подрешетка перестраивается от низкотемпературного ($T_{\text{отж}} < 400$ К) в высокотемпературное ($T_{\text{отж}} > 500$ К) состояние, что сопровождается изменением концентрации делокализованных дырок. В результате для сверхдопированных дырками образцов 2201 и 2212 значение T_c увеличивается, а для оптимально допированного образца 2223 остается неизменным. Таким образом, образцы с одинаковым содержанием кислорода, но с разной термической предысторией могут иметь разные значения T_c .

В заключение этого раздела рассмотрим влияние частичного замещения атомов висмута на свинец в Bi-ВТСП. Особенностью данного замещения является введение в систему третьего элемента с переменной валентностью. Это может влиять на процессы установления окислительно-восстановительных равновесий и на распределение зарядов. К настоящему времени накоплено не так много информации

о зарядовых состояниях свинца в Bi-ВТСП. Имеются сведения,⁴⁹¹ что наряду с Pb^{2+} в них присутствует Pb^{4+} , хотя доминирующим является Pb^{2+} (см.^{52, 153}). Известно также, что Pb^{2+} замещает Bi^{3+} (см.^{52, 153}), а Pb^{4+} замещает Ca^{2+} (см.⁴⁹²⁻⁴⁹⁴). При этом вероятно появление дополнительного донора дырок.⁴⁹⁵ Действительно, методом колебательной рамановской спектроскопии показано, что при замене атомов висмута на свинец концентрация дырок в слое CuO_2 увеличивается.⁴⁹⁶

Важно иметь в виду, что при замене Bi^{3+} на Pb^{2+} может уменьшаться количество кислорода в слоях $(\text{BiO})_2$, о чем свидетельствует, например, возрастание периода модуляции с ростом содержания свинца.⁴⁹⁷ При этом снижение общего содержания кислорода (кислородного индекса) происходит при сохранении относительного постоянства кислородной нестехиометрии, как это найдено для $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaK}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_z$ при $x < 0.2$.⁴⁸² Однако при $x > 0.2$ кислородный индекс остается постоянным при некотором росте количества сверхстехиометрического кислорода, что, по-видимому, указывает на вхождение сверхстехиометрического кислорода в освобожденные в результате гетеро-валентного замещения структурные позиции в кислородной подрешетке.⁴⁸² Таким образом, в свинецзамещенных Bi-ВТСП количество дырок может определяться количеством сверхстехиометрического кислорода и количеством Pb^{2+} , заместившего Bi^{3+} (см.⁴⁹⁷).

Кроме того, введение свинца существенно влияет на параметры кристаллической решетки. Замещение ионов висмута на свинец в фазе 2212 приводит к уменьшению параметров b и c (см. рис. 2), и становится все более выраженным переход от тетрагональной структуры к ромбической^{50, 52, 204} и даже к моноклинной в случае отжига образцов при очень низких парциальных давлениях кислорода.^{53, 489}

Интересно, что содержание свинца в фазе $(\text{Bi,Pb})2223$ мало влияет на значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние,^{168, 497} в то время как для $(\text{Bi,Pb})2212$ при наличии свинца эта температура заметно повышается.^{110, 482, 496, 497} В некоторых работах «положительное» влияние свинца в фазе 2212 связывают с оптимизацией содержания сверхстехиометрического кислорода,⁴⁹⁸ в других — с перестройкой фазы,⁴⁹⁹ в третьих — считают, что повышение T_c может быть связано либо с изменением электронных состояний, вызванных релаксацией структурных модуляций, либо с изменением концентрации дырок в результате замещения атомов висмута свинцом, которое не полностью компенсируется изменением содержания кислорода.⁵⁰⁰ В любом случае заслуживает внимания тот факт, что в образцах $(\text{Bi,Pb})2212$ значительное повышение T_c (до 96 К) происходит при снижении содержания кислорода до значений, близких к стехиометрическому.⁴⁸² Причем, для образца с максимальным значением T_c характерно оптимальное содержание свинца.^{482, 489} Установлено также, что для образцов $(\text{Bi,Pb})2212$ с моноклинной структурой, отожженных в инертной атмосфере, характерны высокие значения T_c .⁴⁸⁹ Эти факты свидетельствуют о важности структурных изменений, влияющих на формирование локального порядка — одного из факторов, определяющих концентрацию реальных носителей тока. Как считают авторы статьи⁴⁸², вследствие различия валентных состояний атомов висмута и свинца в данном случае сохраняется достаточное количество дырок даже при снижении кислородного индекса до 8.0 и одновременно за счет появления вакансий в кислородной подрешетке создаются условия для упорядочения кислорода по его структурным позициям. Этим, по-видимому, и обусловлено

увеличение T_c после термообработки при пониженном парциальном давлении кислорода.

IV. Заключение

В настоящее время из всех известных ВТСП сверхпроводники типа (Bi,Pb)2223 и 2212 в виде протяженных изделий рассматриваются в качестве наиболее перспективных объектов для промышленного применения.⁵⁰¹ Однако широкомасштабное использование этих материалов сдерживается недостаточной токонесущей способностью изделий и низкой воспроизводимостью их характеристик вследствие неконтролируемого влияния различных факторов на образование и свойства этих сверхпроводников.

Сверхпроводящие параметры висмутсодержащих ВТСП-материалов, достигнутые к настоящему времени, получены в результате совершенствования отдельных процедур путем эмпирического подбора технологических условий. Для направленного выбора оптимальных условий синтеза, гибкого управления процессами и надлежащего контроля за их характеристиками необходимо знание химических свойств Bi-ВТСП и сопутствующих фаз, закономерностей фазообразования и химического взаимодействия, что позволило бы формировать материал с заранее заданным химическим и фазовым составом. Чтобы выйти за рамки эмпирического поиска, необходимы сведения о фазовых равновесиях и фазовых соотношениях в данных многокомпонентных системах, об областях устойчивости сверхпроводящих фаз и т.д.

Важно понимать закономерности влияния химического и фазового состава на сверхпроводящие свойства Bi-ВТСП. Рассмотренные в обзоре примеры показывают комплексное влияние ряда факторов на сверхпроводящие свойства Bi-ВТСП. Выяснение взаимосвязи между химическим составом и структурой, с одной стороны, и свойствами — с другой, остается основной проблемой при исследовании механизма высокотемпературной сверхпроводимости.

Учитывая перспективность применения Bi-ВТСП, в частности Bi-ВТСП/Ag-лент, необходимы дальнейшие исследования процессов их образования. Такие исследования помимо решения практически важных задач, несомненно, внесут дополнительный вклад в развитие представлений о химических взаимодействиях в сложных оксидных системах, о высокотемпературных фазовых превращениях, о кинетике и механизмах твердотельных реакций и т.д.

Литература

1. C.Michel, M.Hervieu, M.M.Borel, A.Grandin, F.Deslandes, J.Provost, B.Raveau. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **68**, 421 (1987)
2. J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sava, H.Fujiki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L2080 (1987)
3. H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988)
4. C.W.Chu, J.Beichtold, L.Gao, P.H.Hor, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Q.Wang, Y.Y.Xue. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 941 (1988)
5. K.Sato, N.Shibuta, H.Mukai, T.Hikata, M.Ueyama, T.Kato, J.Fujikami. *Cryogenics*, **33**, 243 (1993)
6. S.X.Dou, H.K.Liu. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 297 (1993)
7. R.Flükiger, G.Grasso, J.-C.Grivel, F.Marti, M.Dhallé, Y.Huang. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, A68 (1997)
8. M.Okada, J.Sato, K.Higashiyama, Y.Yaegashi, M.Nagano, H.Kumakura, K.Togano. *Superlattice Microstruct.*, **21**, 105 (1997)
9. L.Le Lay, C.M.Friend, T.P.Beaes. *Cryogenics*, **37**, 583 (1997)
10. A.N.Iyer, S.Salib, M.Mironova, C.Vipulanandan, U.Balachandran, K.Salama. *J. Supercond.*, **11**, 533 (1998)
11. S.X.Dou. *Physica C*, **341–348**, 2535 (2000)
12. R.F.Service. *Science*, **271**, 1804 (1996)
13. A.Ballarino. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **12**, 1275 (2002)
14. U.(Balu)Balachandran. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.van Tendelloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1999. P. 1
15. P.Vase, R.Flükiger, M.Leghissa, B.Glowaki. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, R71 (2000)
16. E.Giannini, I.Savysyuk, V.Garnier, R.Passerini, P.Toulemonde, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1577 (2002)
17. D.C.Larbalestier, A.Gurevich, D.M.Feldmann, A.Polyanskii. *Nature (London)*, **414**, 368 (2001)
18. L.J.Masur, J.Kellers, F.Li, S.Fleshler, E.R.Podtburg. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **12**, 1145 (2002)
19. X.Y.Cai, A.Polyanskii, Q.Li, G.N.Riley, D.C.Larbalestier. *Nature (London)*, **392**, 906 (1998)
20. R.Flükiger, E.Giannini, M.Lomello-Tafin, M.Dhalle, E.Walker. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3393 (2001)
21. A.P.Malozemoff, D.T.Verebelyi, S.Fleshler, D.Aized, D.Yu. *Physica C*, **386**, 424 (2003)
22. Y.Yuan, J.Jiang, X.Y.Cai, D.C.Larbalestier, E.E.Hellstrom, Y.Huang, R.Parrella. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2127 (2004)
23. X.P.Chen, J.-C.Grivel, M.Y.Li, Q.Liu, Z.Han, N.H.Andersen, V.J.Homeger. *Physica C*, **407**, 147 (2004)
24. S.Jin, R.B.van Dover, T.H.Tiefel, J.E.Graebner. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 868 (1991)
25. C.H.Rosner, M.S.Walker, P.Haldar, L.R.Motowidlo. *Cryogenics*, **32**, 940 (1992)
26. Е.З.Мейлихов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **3**, 1422 (1990)
27. Е.З.Мейлихов. *Природа*, **3**, 49 (1999)
28. K.Shibutani, Q.Li, R.L.Sabatini, M.Suenaga, L.Motowidlo, P.Haldar. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3515 (1993)
29. D.C.Larbalestier, X.Y.Cai, Y.Feng, H.Edelman, A.Umezawa, G.N.Riley Jr., W.L.Carter. *Physica C*, **221**, 299 (1994)
30. B.Hensel, J.-C.Grivel, A.Jeremie, A.Perin, A.Pollini, R.Flükiger. *Physica C*, **205**, 329 (1993)
31. I.A.Yurchenko. *J. Mater. Sci.*, **41**, 3507 (2006)
32. Y.Hakuraku, Z.Mori, S.Oku. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 408 (1993)
33. P.Wagner, U.Frey, F.Hilmer, H.Adrian. *Phys. Rev. B*, **51**, 1206 (1995)
34. G.Grasso, F.Grilli, A.S.Siri, F.Marti, Y.Huang, R.Flükiger. *Philos. Mag. B*, **80**, 991 (2000)
35. И.Ф.Конюк, В.А.Ломоносов, С.П.Толочко, Л.В.Махнач. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **5**, 2072 (1992)
36. Q.Y.Hu, H.K.Liu, H.W.Weber, S.X.Dou. *Physica C*, **282**, 2591 (1997)
37. П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 960 (2003)
38. Y.Nakamura, R.Inada, A.Oota. *Physica C*, **392–396**, 1015 (2003)
39. Е.В.Антипов, Л.Н.Лыкова, Л.М.Ковба. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 458 (1989)
40. О.В.Франк-Каменецкая, Т.Н.Каминская, А.В.Нардов, Т.И.Иванова. В кн. *Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Вып. 1.* (Под ред. А.А.Киселева). Машиностроение, Ленинград, 1990. С. 190
41. O.Eibl. *Physica C*, **168**, 215 (1990)
42. O.Eibl. *Physica C*, **175**, 419 (1991)
43. O.Eibl. *Microsc. Res. Tech.*, **30**, 218 (1995)
44. O.Eibl. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 833 (1995)
45. J.Etrillard, P.Bourged, C.T.Lin. *Phys. Rev. B*, **62**, 150 (2000)
46. T.R.McGuire, S.A.Shivashankar, S.J.La Placa, G.V.Chandrashekhkar, R.F.Boehme, T.M.Shaw, D.S.Yee, M.W.Shafer, J.J.Cuomo. *J. Appl. Phys.*, **64**, 5792 (1988)

47. H.W.Zandbergen, W.A.Groen, F.C.Mijlthoff, G.van Tendeloo, S.Amelinckx. *Physica C*, **156**, 325 (1988)
48. Ю.В.Блинова, С.В.Сударева, Т.П.Криницына, Е.П.Романов, И.И.Акимов. *Физика металлов и металловедение*, **99**, 76 (2005)
49. X.Y.Wu, S.Horiuchi, L.Ben-Dor, H.Diab. *J. Solid State Chem.*, **97**, 82 (1992)
50. Y.Iwai, Y.Hoshi, H.Saito, M.Takata. *Physica C*, **170**, 319 (1990)
51. A.Jeremie, K.Alami-Yadri, J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 730 (1993)
52. R.Flükiger, G.Grasso, B.Hensel, M.Däumling, R.Gladyahevskii, A.Jeremie, J.-C.Grivel, A.Perin. In *Bismuth Based High Temperature Superconductor*. (Eds H.Maeda, K.Togano). Marcel Dekker, New York, 1996. P. 319
53. M.Wakata, S.Takano, F.Munakata, H.Yamauchi. *Cryogenics*, **32**, 1046 (1992)
54. L.Gottschalck-Andersen, S.Bals, G.Van Tendeloo, H.F.Poulsen, Y.L.Liu. *Physica C*, **353**, 251 (2001)
55. Y.L.Tang, D.J.Miller, R.M.Baurceanu, V.A.Maroni, R.D.Parrella. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1365 (2002)
56. M.O.Rikel, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **357–360**, 1081 (2001)
57. L.Yang, F.M.Costa, A.B.Lopes, R.F.Silva, J.M.Vieira. *Physica C*, **398**, 31 (2003)
58. F.Nakao, K.Osamura. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 513 (2005)
59. O.Eibl. *Physica C*, **168**, 239 (1990)
60. А.А.Буш. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **3**, 2026 (1990)
61. S.Horiuchi, K.Shoda, X.-J.Wu, H.Nozaki, M.Tsutsumi. *Physica C*, **168**, 205 (1990)
62. W.M.Bian, Y.M.Zhu, Y.L.Wang, M.Suenaga. *Physica C*, **248**, 119 (1995)
63. S.S.Oh, K.Osamura. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 239 (1991)
64. D.N.Argyriou, E.R.Vance. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1269 (1992)
65. Y.Yamada, M.Satou, T.Masegi, S.Nomura, T.Koizumi, Y.Kamisada. In *Advances in Superconductivity. VI. Vol. 2*. (Eds T.Fujita, Y.Shiohara). Springer-Verlag, Tokyo; Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Hong Kong; Barcelona; Budapest, 1994. P. 609
66. B.Wolf, P.Pauffer, M.Schubert, C.Rodig, K.Fischer. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 589 (1996)
67. J.Jiang, X.Y.Cai, J.G.Chandler, M.O.Rikel, E.E.Hellstrom, R.D.Parrella, D.Yu, Q.Li, M.W.Rupich, G.N.Riley Jr., D.C.Larbalestier. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3561 (2001)
68. Y.L.Liu, W.G.Wang, H.F.Poulsen, P.Vase. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 376 (1999)
69. S.Li, W.Gao, Q.Y.Hu, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **276**, 229 (1997)
70. P.Majewski. *J. Mater. Res.*, **15**, 854 (2000)
71. D.W.Johnson Jr., W.W.Rhodes. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2346 (1989)
72. T.Hatano, K.Aota, S.Ikeda, K.Nakamura, K.Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2055 (1988)
73. K.Jagannadham, J.Narayan. *Mater. Sci. Eng.*, **B**, **8**, 201 (1991)
74. S.X.Dou, H.K.Liu, J.Wang, W.M.Bian. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 21 (1991)
75. H.K.Liu, Y.C.Guo, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 591 (1992)
76. Y.L.Wang, W.Bian, Y.Zhu, Z.X.Cai, D.O.Welch, R.L.Sabatini, M.Suenaga, T.R.Thurston. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 580 (1996)
77. L.Wu, Y.L.Wang, W.Bian, Y.Zhu, T.R.Thurston, R.L.Sabatini, P.Haldar, M.Suenaga. *J. Mater. Res.*, **12**, 3055 (1997)
78. T.R.Thurston, P.Haldar, Y.L.Wang, M.Suenaga, N.M.Jisrawi, U.Wildgruber. *J. Mater. Res.*, **12**, 891 (1997)
79. Y.E.High, Y.Feng, Y.S.Sung, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier. *Physica C*, **220**, 81 (1994)
80. N.Merchant, J.S.Luo, V.A.Maroni, G.N.Riley, W.L.Carter. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1039 (1994)
81. G.Grasso, A.Perin, R.Flükiger. *Physica C*, **250**, 43 (1995)
82. C.L.Briant, E.L.Hall, K.W.Lay, J.E.Tkaczyk. *J. Mater. Res.*, **11**, 2789 (1994)
83. Y.Feng, Y.E.High, D.C.Larbalestier, J.S.Sung, E.E.Hellstrom. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1553 (1993)
84. J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni, G.N.Riley Jr., N.L.Carter. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 690 (1993)
85. L.N.Bulaevskii, L.L.Daemen, M.P.Maley, J.Y.Coulter. *Phys. Rev. B*, **48**, 13798 (1993)
86. M.Satou, Y.Yamada, S.Murase, T.Kitamura, Y.Kamisada. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 640 (1994)
87. H.K.Liu, S.X.Dou, Z.B.Shao, K.R.Liu, L.Q.Liu. *J. Supercond.*, **7**, 69 (1994)
88. S.X.Dou, Y.C.Guo, K.K.Nang, M.Ionescu, H.K.Liu, E.Babic, I.Kusevic. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **52**, 1830 (1995)
89. J.W.Anderson, J.A.Parrell, P.V.P.S.Sastry, D.C.Larbalestier. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7**, 1422 (1997)
90. Y.L.Wang, W.Bian, Y.Zhu, Y.Fukumoto, H.J.Wiesmann, M.Suenaga. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1817 (1995)
91. C.B.Mao, L.Zhou, X.Y.Sun, X.Z.Wu. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 1001 (1996)
92. C.Mao, L.Zhou, X.Wu, X.Sun. *Physica C*, **281**, 159 (1997)
93. C.B.Mao, L.A.Zhou, X.Z.Wu, X.Y.Sun. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1341 (1998)
94. G.N.Riley Jr., Q.Li, L.G.Fritzemeier. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 473 (1999)
95. S.Li, M.Bredehöft, Q.Y.Hu, H.K.Liu, S.X.Dou, W.Gao. *Physica C*, **275**, 259 (1997)
96. S.Li, Q.Y.Hu, H.K.Liu, S.X.Dou, W.Gao. *Physica C*, **279**, 265 (1997)
97. S.Li, W.Gao, H.K.Liu, T.Chandra, S.X.Dou. *Physica C*, **302**, 311 (1998)
98. V.A.Maroni, M.Teplitsky, M.W.Rupich. *Physica C*, **313**, 169 (1999)
99. T.Frello, H.F.Poulsen, L.Gottschalck-Andersen, N.H.Andersen, M.D.Bentzon, J.Schmidberger. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 293 (1999)
100. B.A.Glowacki. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 989 (1998)
101. X.Y.Lu, A.Nagata, K.Sugawara, S.Kamada. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 1098 (1999)
102. N.N.Merchant, J.S.Luo, A.K.Fisher, V.A.Maroni, E.R.Podtburg, W.L.Carter, Q.Li, A.Otto, M.W.Rupich, G.N.Riley. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 327 (1999)
103. E.Giannini, E.Bellingeri, E.Marti, M.Dhalle, V.Honkimaki, R.Flükiger. *Int. J. Mod. Phys. B*, **14**, 2688 (2000)
104. R.Zeng, J.Wang, H.K.Liu, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 770 (1998)
105. W.Liu, D.Lin, A.Godfrey, Q.Liu. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 566 (2005)
106. J.-C.Grivel, J.Rahtila, G.J.Xu, X.P.Chen, Z.Han, J.Homeyer, N.H.Andersen. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 583 (2005)
107. C.H.Jiang, H.Kumakura, T.Koizumi. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2458 (2005)
108. S.S.Oh, J.K.Choi, H.S.Ha, D.W.Ha, C.Park, K.J.Song, Y.K.Kwon, K.S.Ryu. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 2960 (2003)
109. D.M.Pooke, M.R.Presland, O.R.Mercier, Y.B.Huang, F.Li, A.Otto. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 2984 (2003)
110. S.A.Sunshine, T.Siegrist, L.F.Schneemeyer, D.W.Murphy, R.J.Cava, B.Batlogg, R.B.van Dover, R.M.Fleming, S.H.Glarum, S.Nakahara, R.Farrow, J.J.Krajewski, S.M.Zahurak, J.W.Waszcak, J.H.Marshall, P.Marsh, L.W.Rupp, W.F.Peck. *Phys. Rev. B*, **38**, 893 (1988)
111. E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, A.Ono, F.Izumi, M.Onoda, Y.Matsui, K.Kosuda, S.Takekawa, K.Kato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L365 (1988)

112. S.J.Golden, T.E.Bloomer, F.F.Lange, A.M.Sagadaes, K.J.Vaidya, W.L.Olson. In *High-Temperature Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing. Vol. 169.* (Eds D.Christen, J.Narayan, L.Schneemeyer). Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, 1990. P. 755
113. R.Müller, T.Schweizer, P.Bohac, R.J.Gauckler. In *Proceedings of the 3rd Conference of the European Ceramic Society.* (Eds P.Duran, J.F.Fernandez). Elsevier, London, 1993. P. 593
114. P.Boháček, J.Pracharová, S.Civiš, H.Sichová, F.Fendrych, B.Trumda, L.Dobiášová, V.Valvoda. *Physica C*, **171**, 108 (1990)
115. Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Y.Oue, K.Inaba, Z.Hiroi, M.Takano. *Physica C*, **159**, 93 (1989)
116. M.R.De Guire, N.P.Bansal, D.E.Farrell, V.Finan, C.J.Kim, B.J.Hills, C.J.Allen. *Physica C*, **179**, 333 (1991)
117. W.Zhang, E.A.Goodilin, E.E.Hellstron. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 211 (1996)
118. Z.L.Hong, M.Q.Wang, G.H.Xiong, Z.G.Ji, J.Yuan, L.Wang. *Appl. Supercond.*, **4**, 203 (1996)
119. J.-C.Grivel, D.P.Grindatto, G.Grasso, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 110 (1998)
120. B.Hettich, B.Freilinger, P.Majewski, T.Popp, K.Schulze. In *Proceedings of the Third German-Soviet Bilateral Seminar on High-Temperature Superconductivity.* Karlsruhe, 1990. P. 530
121. K.Schulze, P.Majewski, B.Hettich, G.Petzow. *Z. Metallkd.*, **81**, 836 (1990)
122. P.Majewski, B.Hettich, H.Jaeger, K.Schulze. *Adv. Mater.*, **3**, 67 (1991)
123. P.Majewski, B.Hettich, K.Schulze. *Physica C*, **185–189**, 469 (1991)
124. P.Majewski, B.Hettich, K.Schulze, G.Petzow. *Adv. Mater.*, **3**, 488 (1991)
125. P.Majewski. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 453 (1997)
126. P.Majewski, S.Kaesche, F.Aldinger. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1174 (1997)
127. B.S.Chakoumakos, P.S.Ebey, B.C.Sales, E.Sonder. *J. Mater. Res.*, **4**, 767 (1989)
128. J.A.Saggio, K.Sujata, J.Hahn, S.J.Hwu, K.R.Poeppelmeier, T.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 849 (1989)
129. А.А.Буш, Б.Н.Романов, М.А.Куликов, Ю.В.Титов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **3**, 1879 (1990)
130. R.Horyn, J.Ziaja, I.Filatow, M.Wolcyrz, A.J.Zaleski, J.Olejniczak, P.W.Klamut, I.Benzar. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 363 (1990)
131. B.Hong, T.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1045 (1991)
132. S.Nomura, T.Yamashita, H.Yoshino, K.Ando. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2711 (1991)
133. T.G.Holesinger, D.J.Miller, L.S.Chumbley, M.J.Kramer, K.W.Dennis. *Physica C*, **202**, 109 (1992)
134. D.C.Sinclair, J.T.S.Irvine, A.R.West. *J. Mater. Chem.*, **2**, 579 (1992)
135. P.Majewski, H.L.Su, B.Hettich. *Adv. Mater.*, **4**, 508 (1992)
136. K.Knizek, E.Pollert, D.Sedmidubsky, J.Hejtmanek, J.Pracharova. *Physica C*, **216**, 211 (1993)
137. T.G.Holesinger, D.J.Miller, L.S.Chumbley. *Physica C*, **217**, 85 (1993)
138. P.Majewski, H.L.Su, M.Quilitz. *J. Mater. Sci.*, **32**, 5137 (1997)
139. K.Tanaka, H.Takaki, S.Mizuno. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2692 (1992)
140. М.С.Кузнецов, А.П.Можаев, М.А.Дикусар, Ю.Д.Третьяков, Н.Я.Филатов, Е.В.Скопинцев, В.А.Никоноров, Ф.В.Лоскутов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **8**, 123 (1995)
141. М.С.Кузнецов, А.П.Можаев, М.А.Дикусар, Ю.Д.Третьяков. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **8**, 709 (1995)
142. М.С.Кузнецов, А.П.Можаев, М.А.Дикусар, С.В.Черняев, Е.В.Мотякова, Ю.Д.Третьяков. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **8**, 729 (1995)
143. R.Müller, T.Schweizer, P.Bohac, R.O.Suzuki, L.J.Gauckler. *Physica C*, **203**, 299 (1992)
144. J.L.MacManus-Driscoll, Z.Yi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1322 (1998)
145. P.Majewski, H.-L.Su, F.Aldinger. *J. Mater. Sci.*, **31**, 2035 (1996)
146. H.-L.Su, P.Majewski, F.Aldinger. *Physica C*, **249**, 241 (1995)
147. H.Liu, L.Liu, Y.Zhang, H.Yu, Z.Jin. *J. Mater. Sci.*, **34**, 6099 (1999)
148. S.E.Dorris, B.C.Prorok, M.T.Lanagan, N.B.Browning, M.R.Hagen, J.A.Parrell, Y.Feng, A.Umezawa, D.C.Larbalestier. *Physica C*, **223**, 163 (1994)
149. Y.Idemoto, K.Fueki. *Physica C*, **168**, 167 (1990)
150. N.Miura, Y.Deshimaru, T.Otani, Y.Shimizu, N.Yamazoe. *Physica C*, **185–189**, 779 (1991)
151. J.Shimoyama, J.Kase, T.Morimoto, J.Mizusaki, H.Tagawa. *Physica C*, **185–189**, 931 (1991)
152. M.Vallet-Regi, A.Caneiro, J.M.Gonzalez-Calbet, J.Ramirez, C.Rillo, A.Badia, L.A.Angurel, F.Lera, R.Navarro. *Physica C*, **185–189**, 2475 (1991)
153. P.Majewski, H.-L.Su, F.Aldinger. *Physica C*, **229**, 12 (1994)
154. L.M.Rubin, T.P.Orlando, J.B.Van der Sande, G.Gorman, R.Savoy, R.Swope, R.Beyers. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1977 (1992)
155. P.Majewski, B.Hettich, N.Ruffer, F.Aldinger. *J. Electron. Mater.*, **22**, 1259 (1993)
156. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 288 (1998)
157. W.L.Carter, G.N.Riley, J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni. *Appl. Supercond.*, **1**, 1523 (1993)
158. U.Endo, S.Koyama, T.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L190 (1989)
159. H.Sasakura, S.Minamigawa, K.Nakahigashi, M.Kogachi, S.Nakanishi, N.Fukuoka, M.Yoshikawa, S.Noguchi, K.Okuda, A.Yanase. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1163 (1989)
160. В.С.Кравченко, А.И.Романенко, О.Г.Потапова, О.В.Разлевинская, И.Н.Куропятник. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 85 (1990)
161. В.С.Кравченко. В кн. *Некоторые вопросы современной химии.* (Под ред. В.В.Соколова). Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2000. С. 26
162. S.Bernik. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 671 (1997)
163. P.V.P.S.Sastry, A.R.West. *J. Mater. Chem.*, **4**, 647 (1994)
164. S.Kaesche, P.Majewski, F.Aldinger. *Z. Metallkd.*, **87**, 587 (1996)
165. S.Kaesche, P.Majewski, F.Aldinger. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1829 (1995)
166. P.Majewski, S.Kaesche, F.Aldinger. *Adv. Mater.*, **8**, 762 (1996)
167. P.Majewski. *Adv. Mater.*, **6**, 460 (1994)
168. Y.Idemoto, S.Ichikawa, K.Fueki. *Physica C*, **181**, 171 (1991)
169. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Успехи химии*, **69**, 3 (2000)
170. P.Majewski, A.Sotelo, H.Szillat, S.Kaesche, F.Aldinger. *Physica C*, **275**, 47 (1997)
171. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. (Справочник). Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников.* (Под ред. Р.Г.Гребенщикова). Наука, С.-Петербург, 1997
172. *Phase Diagrams of High-T_c Superconductors II.* (Eds T.A.Vanderah, R.S.Roth, H.F.McMurdie). American Ceramic Society, Westerville, OH, 1997
173. B.Hong, J.Hahn, T.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1965 (1990)
174. C.L.Lee, J.J.Chen, W.J.Wen, T.P.Perng, J.M.Wu, T.B.Wu, T.S.Chin, R.S.Liu, P.T.Wu. *J. Mater. Res.*, **5**, 1403 (1990)
175. P.Strobel, J.C.Tolédano, D.Morin, J.Schneck, G.Vacquier, O.Monnerau, J.Primot, T.Fournier. *Physica C*, **201**, 27 (1992)
176. W.Wong-Ng, L.P.Cook, F.Jiang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1829 (1998)
177. T.Suzuki, K.Yumoto, M.Mamiya, M.Hasegawa, H.Takei. *Physica C*, **301**, 173 (1998)
178. Г.Е.Никифорова, Г.Д.Нипан. *Докл. АН*, **356**, 354 (1997)
179. Г.Е.Никифорова, Г.Д.Нипан. *Докл. АН*, **365**, 64 (1999)

180. V.J.Styve, J.K.Meen, D.Elthon. *Physica C*, **341**–**348**, 495 (2000)
181. V.J.Styve, J.K.Meen, D.Elthon. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 3184 (2003)
182. V.J.Styve, D.Elthon, J.K.Meen. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **17**, 3000 (2007)
183. P.Strobel, T.Fournier. *J. Less-Common Met.*, **164**–**165**, 519 (1990)
184. D.Morin, P.Strobel, J.C.Tolédano, J.Schneck, G.Vacquier, O.Monnerneau, T.Fournier, J.Primot. *Physica C*, **185**–**189**, 487 (1991)
185. J.C.Toledano, P.Strobel, D.Morin, J.Schneck, G.Vacquier, O.Monnerneau, V.Barnole, J.Primot, T.Fournier. *Appl. Supercond.*, **1**, 581 (1993)
186. P.Majewski, S.Kaesche, H.-L.Su, F.Aldinger. *Physica C*, **221**, 295 (1994)
187. J.C.Toledano, D.Morin, J.Schneck, H.Faqir, O.Monnerneau, G.Vacquier, P.Strobel, V.Barnole. *Physica C*, **253**, 53 (1995)
188. T.Sugai, T.Yamashita. *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed. Engl.*, **105**, 1109 (1997)
189. 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, 1999. P. 63
190. W.Wong-Ng, L.P.Cook, F.Jiang, W.Greenwood, U.Balachandran, M.Lanagan. *J. Mater. Res.*, **12**, 2855 (1997)
191. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, W.Greenwood. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **104**, 277 (1999)
192. S.T.Misture, D.P.Matheis, R.L.Snyder, T.N.Blanton, G.M.Zorn, B.Seebacher. *Physica C*, **250**, 175 (1995)
193. J.Assal, B.Hallstedt, L.J.Gauckler. *Z. Metallkd.*, **90**, 1025 (1999)
194. J.Assal, B.Hallstedt, L.J.Gauckler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3591 (1999)
195. J.Assal, B.Hallstedt, L.J.Gauckler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 911 (2000)
196. W.Wong-Ng, L.P.Cook, W.Greenwood, F.Jiang. *Physica C*, **279**, 31 (1997)
197. W.Wong-Ng, L.P.Cook, W.Greenwood, A.Kearsley. *J. Mater. Res.*, **15**, 296 (2000)
198. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, A.Roosen. *Physica C*, **335**, 120 (2000)
199. W.Wong-Ng, L.P.Cook, W.Greenwood. *J. Mater. Res.*, **14**, 1695 (1999)
200. S.X.Dou, H.K.Liu, Y.L.Zhang, W.M.Bian. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 203 (1991)
201. L.Wu, Y.Zhu, M.Suenaga. *Physica C*, **305**, 167 (1998)
202. J.L.MacManus-Driscoll, Z.Yi. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 970 (1997)
203. R.Flükiger, Y.Huang, F.Marti, M.Dhalle, E.Giannini, R.Passerini, E.Bellingeri. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2430 (1999)
204. A.Jeremie, J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Physica C*, **235**–**240**, 943 (1994)
205. J.A.Parrell, D.C.Larbalestier, G.N.Riley Jr., Q.Li, R.D.Parrella, M.Teplitsky. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2915 (1996)
206. E.Giannini, E.Bellingeri, R.Passerini, R.Flükiger. *Physica C*, **315**, 185 (1999)
207. E.Giannini, E.Bellingeri, R.Passerini, R.Flükiger. *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**, 1067 (1999)
208. K.Tomomatsu, K.Kurosaka, H.Tominaga, T.Takayama, O.Fukuda, H.Osanai. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 298 (1989)
209. K.Shigematsu, H.Takei, J.Higachi, K.Hoshino, H.Takahara, M.Aono. *J. Cryst. Growth*, **100**, 661 (1990)
210. А.Г.Шнейдер, Ю.С.Булышев, А.И.Селявко, С.В.Серых. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **6**, 136 (1993)
211. J.S.Luo, F.Faudot, J.-P.Chevalier, R.Portier, D.Michel. *J. Solid State Chem.*, **89**, 94 (1990)
212. M.Mansori, C.Favotta, K.Jardet, M.Roubin, A.Sebaoun, P.Satre. *J. Therm. Anal.*, **50**, 401 (1997)
213. Y.L.Chen, R.Stevens. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1142 (1992)
214. W.Zhu, P.S.Nicholson. *J. Appl. Phys.*, **73**, 8423 (1993)
215. H.F.Poulsen, L.Gottschalck-Andersen, T.Frello, S.Prantontep, N.H.Andersen, S.Garbe, J.Madsen, A.Abrahamson, M.D.Bentzon, M.von Zimmermann. *Physica C*, **315**, 254 (1999)
216. M.Lomello-Tafin, E.Giannini, E.Walker, P.Cerutti, B.Seerber, R.Flükiger. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3438 (2001)
217. R.H.Arendt, M.F.Garbauskas, E.L.Hall, K.W.Lay, J.E.Tkaczyk. *Physica C*, **194**, 393 (1992)
218. T.E.Jones, W.C.McGinnis, E.W.Jacobs, R.D.Boss, P.M.Thibado, J.S.Briggs, W.E.Glad. *Physica C*, **201**, 279 (1992)
219. K.Nomura, M.Seido, H.Kitaguchi, H.Kumakura, K.Togano, H.Maeda. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2131 (1993)
220. T.Asano, Y.Tanaka, M.Fukutomi, H.Maeda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1066 (1990)
221. J.Polonka, M.Xu, Q.Li, A.I.Goldman, D.K.Finnemore. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3640 (1991)
222. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Physica C*, **229**, 177 (1994)
223. C.Park, S.T.Misture, D.Sriram, R.L.Snyder. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1897 (1995)
224. J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Marioni, D.M.Gruen, S.Tani, W.L.Carter, G.N.Riley Jr., K.H.Sandhage. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2385 (1992)
225. N.Saunders, P.Miodownik. *CALFAD — Calculation of Phase Diagrams — A Comprehensive Guide. Vol. 1. (Pergamon Materials Series)*. Elsevier, Oxford, 1998
226. J.L.MacManus-Driscoll, J.C.Bravman, R.G.Savoy, G.Gorman, R.B.Beyers. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2305 (1994)
227. M.Xu, D.K.Finnemore. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1111 (1994)
228. Th.Lang, D.Buhl, L.J.Gauckler. *Physica C*, **275**, 284 (1997)
229. J.L.Tallon, D.M.Pooke, R.G.Buckley, M.R.Presland, A.Mawdsley, P.W.Gilberd. *Physica C*, **194**, 150 (1992)
230. Y.C.Guo, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **200**, 147 (1992)
231. A.Mawdsley, J.L.Tallon, M.R.Presland. *Physica C*, **190**, 437 (1992)
232. H.Zhang, H.Sato. *Physica C*, **214**, 265 (1993)
233. M.Xie, L.W.Zhang, T.G.Chen, X.T.Li, J.Cai. *Physica C*, **206**, 251 (1993)
234. Y.B.Huang, G.F.de la Fuente, A.Larrea, R.Navarro. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 759 (1994)
235. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Physica C*, **235**–**240**, 505 (1994)
236. M.Tetenbaum, M.Hash, B.S.Tani, J.S.Luo, V.A.Marioni. *Physica C*, **235**–**240**, 321 (1994)
237. M.Tetenbaum, M.Hash, B.S.Tani, J.S.Luo, V.A.Marioni. *Physica C*, **249**, 396 (1995)
238. A.P.Mozhaev, S.V.Chernyaev, Y.V.Badun, M.S.Kuznetsov. *J. Solid State Chem.*, **119**, 120 (1995)
239. M.Tetenbaum, V.A.Marioni. *Physica C*, **260**, 71 (1996)
240. M.Daumling, R.Maad, A.Jeremie, R.Flükiger. *J. Mater. Res.*, **12**, 1445 (1997)
241. R.J.Moon, K.P.Trumble, K.J.Bowman. *J. Mater. Res.*, **14**, 652 (1999)
242. S.Bernik, M.Hrovat, D.Kolar. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 920 (1994)
243. M.Tetenbaum, V.A.Marioni, N.M.Murphy, S.E.Dorris. *Physica C*, **341**–**348**, 497 (2000)
244. A.L.Crossley, A.D.Caplin, A.V.Berenov, J.L.MacManus-Driscoll. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 551 (2000)
245. A.L.Crossley, Y.H.Li, A.D.Caplin, J.L.MacManus-Driscoll. *Physica C*, **314**, 12 (1999)
246. S.M.Allemeh, K.H.Sandhage. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2513 (1994)
247. J.A.Parrell, Y.Feng, S.E.Dorris, D.C.Larbalestier. *J. Mater. Res.*, **11**, 555 (1996)
248. N.Merchant, J.S.Luo, V.A.Marioni, S.N.Sinha, G.N.Riley, W.L.Carter. *Appl. Supercond.*, **2**, 217 (1994)
249. U.Endo, S.Koyama, T.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1476 (1988)

250. H.Endo, J.Tsuchiya, N.Kijima, A.Sumiyama, M.Mizuno, Y.Oguri. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1906 (1988)
251. O.S.Koyama, U.Endo, T.Kawai. In *Advances in Superconductivity. Proceedings of the 1st International Symposium on Superconductivity. ISS'88. ISTE. Nagoya, 1988.* (Eds K.Kitazawa, T.Ishiguro). Springer-Verlag, Tokyo; Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris, 1989. P. 833
252. K.Aota, H.Hattori, T.Hatano, K.Nakamura, K.Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2196 (1989)
253. P.Majewski, S.Elschner, F.Aldinger. *Physica C*, **249**, 234 (1995)
254. И.Ф.Кононюк, В.В.Вашук, Л.В.Махнач, Ю.Г.Зонов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **3**, 298 (1990)
255. Y.Kusano, T.Nanba, J.Takada, T.Egi, Y.Ikeda, M.Takano. *Physica C*, **219**, 366 (1994)
256. R.J.Moon, K.P.Trumble, K.J.Bowman. In *Impact of Recent Advances in Processing of Ceramic Superconductors, Ceramic Transactions. Vol. 84.* (Eds U.Balachandran, W.Wong-Ng, A.S.Bhalla). American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998. P. 105
257. N.Kawahara, H.Enami, T.Shinohara, H.Hoshizaki, M.Koyama, A.Matsumuro, T.Imura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2427 (1992)
258. F.Marti, G.Grasso, J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 485 (1998)
259. J.-C.Grivel, A.Jeremie, B.Hensel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 725 (1993)
260. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 555 (1996)
261. Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Takeda, T.Takada. *Physica C*, **190**, 18 (1991)
262. S.Wu, J.Schwartz, G.W.Raban Jr. *Physica C*, **213**, 483 (1993)
263. L.Margulies, K.W.Dennis, M.J.Kramer, R.W.McCallum. *Physica C*, **266**, 62 (1996)
264. W.Zhang, E.E.Hellstrom. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 430 (1995)
265. M.Xu, J.Polonka, A.I.Goldman, D.K.Finnemore. *Appl. Supercond.*, **1**, 53 (1993)
266. Y.Oka, N.Yamamoto, Y.Tomii, H.Kitaguchi, K.Oda, J.Takada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L801 (1989)
267. J.-C.Grivel, R.E.Gladyshevskii, E.Walker, R.Flükiger. *Physica C*, **274**, 66 (1997)
268. H.Miao, H.Kitaguchi, H.Kumakura, K.Togano. *Physica C*, **298**, 312 (1998)
269. J.Tsuchiya, H.Endo, N.Kijima, A.Sumiyama, M.Mizuno, Y.Oguri. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1918 (1989)
270. G.S.Grader, E.M.Gyorgy, P.K.Gallagher, H.M.O'Bryan, D.W.Johnson, S.Sunshine, S.M.Zahurak, S.Jin, R.C.Sherwood. *Phys. Rev. B*, **38**, 757 (1988)
271. S.E.Dorris, B.C.Prorok, M.T.Lanagan, S.Sinha, R.B.Poepfel. *Physica C*, **212**, 66 (1993)
272. L.M.Rubin, T.P.Orlando, J.B.Van der Sande, G.Gorman, R.Savoy, R.Swope, R.Beyers. *Physica C*, **217**, 227 (1993)
273. L.Margulies, K.W.Dennis, R.J.Hofer, M.J.Kramer, R.W.McCallum. *Physica C*, **264**, 133 (1996)
274. P.E.Kazin, Yu.D.Tretyakov, V.V.Lennikov, M.Jansen. *J. Mater. Chem.*, **11**, 168 (2001)
275. W.Zhang, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **218**, 141 (1993)
276. Y.S.Sung, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **252**, 155 (1995)
277. J.Polonka, M.Xu, A.I.Goldman, D.K.Finnemore. *J. Appl. Phys.*, **74**, 7397 (1993)
278. D.P.Matheis, S.T.Misture, R.L.Snyder. *Physica C*, **217**, 319 (1993)
279. Y.L.Chen, R.Stevens. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1150 (1992)
280. R.Müller, M.Cantoni, L.J.Gauckler. *Physica C*, **243**, 103 (1995)
281. C.J.Rawn, R.S.Roth, B.P.Burton, M.D.Hill. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2173 (1994)
282. J.L.MacManus-Driscoll, J.C.Bravman, R.B.Beyers. *Physica C*, **251**, 71 (1995)
283. R.W.McCallum, K.W.Dennis, L.Margulies, M.J.Kramer. In *Proceedings of the Symposium on Processing of Long Lengths of Superconductors. Materials Week '93, Pittsburg.* (Eds U.Balachandran, E.W.Collins, A.Goyal). Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1994. P. 195
284. J.L.MacManus-Driscoll, P.-C.Wang, J.C.Bravman. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2872 (1994)
285. T.Hasegawa, T.Kitamura, H.Kobayashi, H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2692 (1992)
286. D.R.Dietderich, B.Ullmann, H.C.Freyhardt, J.Kase, H.Kumakura, K.Togano, H.Maeda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1100 (1990)
287. M.Kramer, L.Margulies, S.Arrasmith, K.Dennis, J.Lang, R.McCallum, P.Gallagher. *J. Mater. Res.*, **9**, 1661 (1994)
288. W.Zhang, E.E.Hellstrom, M.Polak. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 971 (1996)
289. R.Hornung, M.Wilhelm, H.-W.Neumüller, G.Tomandl. *Appl. Supercond.*, **2**, 425 (1994)
290. P.Majewski, R.Nast, F.Aldinger. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 249 (1999)
291. R.Flükiger, A.Jeremie, B.Hensel, E.W.Seibt, J.Q.Xu, Y.Yamada. *Adv. Cryog. Eng.*, **38**, 1073 (1992)
292. E.W.Seibt, A.Jeremie, R.Flükiger. *Thin Solid Films*, **228**, 196 (1993)
293. A.Jeremie, R.Flükiger. *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 1883 (1994)
294. A.Jeremie, G.Grasso, R.Flükiger. *Physica C*, **255**, 53 (1995)
295. M.Vallet-Regi, J.Ramirez, C.V.Ragel, J.M.González-Calbet. *Physica C*, **230**, 407 (1994)
296. W.Zhang, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **234**, 137 (1994)
297. W.Wu, L.Wang, X.G.Li, G.Zhou, Y.Qian, Q.Qin, Y.Zhang. *J. Appl. Phys.*, **74**, 7388 (1993)
298. J.-C.Grivel, F.Kubel, R.Flükiger. *J. Thermal Anal.*, **48**, 665 (1997)
299. M.Boekholt, D.Götz, H.Idink, M.Fleuster, T.Hahn, E.Woerman, G.Güntherodt. *Physica C*, **176**, 420 (1991)
300. S.McKernan, A.Zettl. *Physica C*, **209**, 585 (1993)
301. Y.S.Sung, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **253**, 79 (1995)
302. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников.* (Под ред. Д.М.Гинзберга). Мир, Москва, 1990
303. Y.Hidaka, M.Oda, M.Suzuki, Y.Maeda, Y.Enomoto, T.Murakami. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L538 (1988)
304. P.J.Ford, G.A.Saunders. *Contemp. Phys.*, **38**, 63 (1997)
305. J.Halbritter. *Phys. Rev. B*, **48**, 9735 (1993)
306. M.Kanai, T.Kawai, S.Kawai. *Physica C*, **185–189**, 1999 (1991)
307. M.J.Naughton, R.C.Yu, P.K.Davies, J.E.Fisher, R.V.Chamberlin, Z.Z.Wang, T.W.Jing, N.P.Ong, P.M.Chaikin. *Phys. Rev. B*, **38**, 9280 (1988)
308. B.Batlogg, T.T.M.Palstra, L.F.Schneemeyer, R.B.van Dover, R.J.Cava. *Physica C*, **153–155**, 1062 (1988)
309. T.T.M.Palstra, B.Batlogg, L.F.Schneemeyer, R.J.Cava. *Phys. Rev. B*, **38**, 5102 (1988)
310. J.H.Kang, R.T.Kampwirth, K.E.Gray. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2080 (1988)
311. A.Pomar, M.V.Ramallo, J.Mosqueira, C.Torron, F.Vidal. *Phys. Rev. B*, **54**, 7470 (1996)
312. I.Matsubara, H.Tanigawa, T.Ogura, H.Yamashita, M.Kinoshita, T.Kawai. *Phys. Rev. B*, **45**, 7414 (1992)
313. Е.З.Мейлихов, В.Г.Шапиро. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **4**, 1437 (1991)
314. S.Elschner, J.Bock, H.Bestgen. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 413 (1993)
315. D.P.Grindatto, B.Hensel, G.Grasso, H.-U.Nissen, R.Flükiger. *Physica C*, **282–287**, 2571 (1997)
316. M.Prester. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 333 (1998)
317. J.Mannhart, C.Tsuei. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **77**, 53 (1989)
318. L.N.Bulaevskii, J.R.Chem, L.I.Glazman, A.P.Malozemoff. *Phys. Rev. B*, **45**, 2545 (1992)

319. B.Hensel, G.Grasso, R.Flükiger. *Phys. Rev. B*, **51**, 15456 (1995)
320. D.P.Grindatto, B.Hensel, G.Grasso, H.-U.Niessen, R.Flükiger. *Physica C*, **271**, 155 (1996)
321. S.E.Babcock, J.L.Vargas. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 193 (1995)
322. N.D.Browning, E.M.James, K.Kishida, I.Arslan, J.P.Budan, J.A.Zaboras, S.J.Pennycook, Y.Xin, G.Dusher. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **1**, 1 (2000)
323. Y.Zhu, Q.Li, Y.N.Tsay, M.Suenaga, G.D.Gu, N.Koshizuka. *Phys. Rev. B*, **57**, 8601 (1998)
324. Q.Li, Y.N.Tsay, M.Suenaga, R.A.Klemm, G.D.Gu, N.Koshizuka. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4160 (1999)
325. Q.Li, Y.N.Tsay, M.Suenaga, G.D.Gu, N.Koshizuka. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 1046 (1999)
326. I.A.Ovid'ko. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **1**, 61 (2000)
327. S.Li, M.Bredehöft, W.Gao, H.K.Liu, T.Chandra, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1011 (1998)
328. D.Shi, J.G.Chen, U.Welp, M.S.Boley, A.Zangvil. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1354 (1989)
329. I.Chong, Z.Hiroi, M.Izumi, J.Shimoyama, Y.Nakayama, K.Kishio, T.Terashima, Y.Bando, M.Takano. *Science*, **276**, 770 (1997)
330. L.D.Jiang, Y.P.Sun, X.G.Wan, K.Y.Wang, G.Y.Xu, X.H.Chen, K.Q.Ruan, J.J.Du. *Physica C*, **300**, 61 (1998)
331. S.Yu, Y.Okuda, T.Hashimoto, Y.Suemune. *Physica C*, **224**, 363 (1994)
332. S.Huang, D.Dew-Hughes, D.N.Zheng, R.Jenkins. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 368 (1996)
333. Y.S.Yuan, M.S.Wong, S.S.Wang. *J. Mater. Res.*, **11**, 8 (1999)
334. П.Е.Казин. *Журн. неорг. химии*, **47**, 703 (2002)
335. Б.П.Михайлов, П.Е.Казин, В.В.Ленников, С.В.Шавкин, Г.В.Ласкова, А.А.Титов. *Неорг. матер.*, **37**, 753 (2001)
336. P.L.Upadhyay, S.U.Rao, K.C.Nagpal, R.G.Sharma. *Mat. Res. Bull.*, **27**, 109 (1992)
337. A.K.Sarkar, I.Maartense, T.L.Peterson, B.Kumar. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3717 (1989)
338. V.S.Kravchenko, M.A.Zhuravleva, Ye.M.Uskov, O.G.Potapova, N.A.Bogoljubov, P.P.Bezverkhly, L.L.Makarshin. *Superlat. Microstruct.*, **21**, 87 (1997)
339. В.С.Кравченко, М.А.Журавлева, Е.М.Усков, П.П.Безверхий, Н.А.Боголюбов, О.Г.Потапова, Л.Л.Макашин. *Неорг. матер.*, **34**, 1274 (1998)
340. X.Y.Lu, A.Nagata. In *Studies of High Temperature Superconductors: Advances in Research and Applications. Vol. 35.* (Ed. A.Narlikar). Nova Sci. Publ., New York, 2000. P. 119
341. Е.А.Еремина, А.В.Кравченко, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 328 (1998)
342. А.В.Кравченко, Е.А.Еремина, П.Е.Казин. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 331 (1998)
343. Е.А.Еремина, А.В.Кравченко, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 223 (1998)
344. L.Jiang, Y.Sun, W.Song, X.Wan, K.Wang, J.Du. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1065 (1998)
345. Y.C.Guo, Y.Tanaka, T.Kuroda, S.X.Dou, Z.Q.Yang. *Physica C*, **311**, 65 (1999)
346. И.В.Пуляева, Э.Т.Могилко, Н.Б.Лебедь, Ю.Г.Литвиненко, С.Г.Шешина, М.А.Тихоновский, Л.Ф.Верхоробин, Л.И.Мартынюк. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **5**, 164 (1992)
347. B.Soylu, N.Adamopoulos, D.M.Glowacka, J.E.Evetts. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3183 (1992)
348. D.R.Watson, M.Chen, J.E.Evetts. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 311 (1995)
349. S.Pavard, C.Villard, D.Bourgault, R.Tournier. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1359 (1998)
350. W.D.Huang, W.H.Song, Z.Cui, B.Zhao, M.H.Pu, X.C.Wu, Y.P.Sun, J.J.Du. *Phys. Status Solidi A*, **179**, 189 (2000)
351. B.Zhao, X.Wan, W.Song, Y.Sun, J.Du. *Physica C*, **337**, 138 (2000)
352. X.Y.Lu, A.Nagata, K.Sugawara, S.Kamada. *Physica C*, **335**, 51 (2000)
353. W.D.Huang, W.H.Song, Z.Cui, B.Zhao, M.H.Pu, X.C.Wu, T.Hu, Y.P.Sun, J.J.Du. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 1499 (2000)
354. E.Cecchetti, P.J.Ferreira, J.B.Van der Sande. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 1270 (2000)
355. L.Gottschalck-Andersen, H.F.Poulsen. In *Studies of High Temperature Superconductors: Advances in Research and Applications. Vol. 36.* (Ed. A.Narlikar). Nova Sci. Publ., New York, 2001. P. 29
356. E.Giannini, R.Flükiger. In *Studies of High Temperature Superconductors: Advances in Research and Applications. Vol. 36.* (Ed. A.Narlikar). Nova Sci. Publ., New York, 2001. P. 1
357. B.Zhao, W.Song, X.Wan, Y.Sun, J.Du. *Physica C*, **337**, 145 (2000)
358. Y.S.Yuan, M.S.Wong, S.S.Wang. *J. Mater. Res.*, **11**, 1645 (1996)
359. Ю.Д.Третьяков, П.Е.Казин. *Неорг. матер.*, **29**, 1571 (1993)
360. P.E.Kazin, V.V.Poltavets, V.V.Lennikov, R.A.Shuba, E.A.Eremina, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen, B.Freitag, G.F.de la 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, 1999. P. 69
361. D.Shi, M.S.Boley, U.Welp, J.G.Chen, Y.Liao. *Phys. Rev. B*, **40**, 5255 (1989)
362. T.Umemura, K.Egawa, S.Kinouchi, M.Wakata, S.Utsunomiya. *Physica C*, **185–189**, 2219 (1991)
363. T.Umemura, A.Nozaki, K.Egawa, F.Uchikawa, K.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2698 (1992)
364. S.X.Dou, S.J.Guo, H.K.Liu, K.E.Easterling. *Supercond. Sci. Technol.*, **2**, 308 (1989)
365. H.K.Liu, S.X.Dou, S.J.Guo, K.E.Easterling, X.G.Li. *J. Mater. Res.*, **6**, 2287 (1991)
366. T.Hikata, T.Nishikawa, H.Mukai, K.Sato, H.Hitotsuyanagi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1204 (1989)
367. S.X.Dou, H.K.Liu, M.H.Apperley, C.C.Sorrell. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 138 (1990)
368. T.Kanai, T.Kamo, S.Matsuda. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 207 (1991)
369. K.Sato, N.Shibuta, H.Mukai. *J. Appl. Phys.*, **70**, 6484 (1991)
370. M.Ueyama, T.Hikata, T.Kato, K.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1384 (1991)
371. K.Sato, T.Hikata, H.Mukai, M.Ueyama, N.Shibuta, T.Kato, T.Matsuda, M.Nagata, K.Iwata, T.Mitsui. *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 1231 (1991)
372. P.Majewski, S.Elschner, B.Hettich, C.Lang, S.Kaesche, F.Aldinger. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 514 (1994)
373. P.Majewski, B.Hettich, S.Elschner, F.Aldinger. *Appl. Supercond.*, **2**, 93 (1994)
374. P.Majewski, S.Elschner, F.Aldinger. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1937 (1995)
375. P.Majewski, H.Bestgen, S.Elschner, F.Aldinger. *Z. Metallkd.*, **86**, 563 (1995)
376. P.Majewski. *Appl. Supercond.*, **3**, 289 (1995)
377. S.X.Dou, X.L.Wang, Y.C.Guo, Q.Y.Hu, P.Mikheenko, J.Horvat, M.Ionescu, H.K.Liu. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, A52 (1997)
378. P.L.Paulose, S.Patil, H.Frank, G.Güntherodt. *Physica C*, **208**, 11 (1993)
379. X.L.Wang, J.Horvat, H.K.Liu, S.X.Dou. *J. Appl. Phys.*, **81**, 533 (1997)
380. H.Ikeda, R.Yoshizaki, K.Yoshikawa. *Physica B*, **194–196**, 2205 (1994)
381. B.Soylu, N.Adamopoulos, W.J.Clegg, D.M.Glowacka, J.E.Evetts. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3**, 1133 (1993)
382. P.D.Yang, C.M.Lieber. *Science*, **273**, 1836 (1996)
383. N.Adamopoulos, B.Soylu, Y.Yan, J.E.Evetts. *Physica C*, **242**, 68 (1995)

384. X.G.Wan, Y.P.Sun, W.H.Song, K.Y.Wang, L.D.Jiang, J.J.Du. *Physica C*, **307**, 46 (1998)
385. X.G.Wan, Y.P.Sun, W.H.Song, L.D.Jiang, K.Y.Wang, J.J.Du. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1079 (1998)
386. W.Wei, J.Schwartz, K.C.Goretta, U.Balachandran, A.Bhargava. *Physica C*, **298**, 279 (1998)
387. B.Zhao, W.H.Song, X.C.Wu, W.D.Huang, M.H.Pu, J.J.Du, Y.P.Sun, H.C.Ku. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 165 (2000)
388. H.Sasakura, F.Hirashima, O.Miura, D.Ito. *Physica C*, **354**, 247 (2001)
389. P.E.Kazin, M.Jansen, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **235–240**, 493 (1994)
390. P.E.Kazin, M.Jansen, A.Larrea, G.F.de la Fuente, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **253**, 391 (1995)
391. N.Savvides, A.Katsaros, S.X.Dou. *Physica C*, **179**, 361 (1991)
392. Y.Tanaka, M.Ishizuka, L.L.He, S.Horiuchi, H.Maeda. *Physica C*, **268**, 133 (1996)
393. L.Dimesso, I.Matsubara, T.Ogura, R.Funahashi, H.Yamashita, A.Tampieri. *Physica C*, **227**, 291 (1994)
394. V.Garnier, S.Marinet, G.Desgardin. *J. Mater. Sci.*, **37**, 1785 (2002)
395. P.E.Kazin, A.S.Karpov, Yu.D.Tretyakov, M.Jansen. *Solid State Sci.*, **3**, 285 (2001)
396. 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)
397. K.Fossheim, E.D.Tuset, T.W.Ebbesen, M.M.J.Treacy, J.Schwartz. *Physica C*, **248**, 195 (1995)
398. K.C.Goretta, V.R.Todt, D.J.Miller, M.T.Lanagan, Y.L.Chen, U.Balachandran, J.Guo. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1961 (1995)
399. P.E.Kazin, R.A.Shuba, Yu.D.Tretyakov, A.V.Knotko, M.Jansen, B.Freitag. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 134 (2000)
400. J.R.Thompson, Y.R.Sun, H.R.Kerchner, D.K.Christen, B.C.Sales, B.C.Chaukoumakos, A.D.Marwick, L.Civale, J.O.Thomson. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2306 (1992)
401. W.Gerhäuser, G.Ries, H.W.Neumüller, W.Schmidt, O.Eibl, G.Saemann-Ischenko, S.Klaumünzer. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 879 (1992)
402. R.B.Van Dover, E.M.Gyorgy, L.F.Schneemeyer, J.W.Mitchell, K.V.Rao, R.Puzniak, V.Waszcak. *Nature (London)*, **342**, 55 (1989)
403. V.Hardy, J.Provost, D.Groult, M.Hervieu, B.Raveau, S.Durčok, E.Pollert, J.C.Frison, J.P.Chaminade, M.Pouchard. *Physica C*, **191**, 85 (1992)
404. P.Kummeth, H.-W.Neumüller, G.Ries, M.Kraus, S.Klaumünzer, G.Saemann-Ischenko. *J. Alloys Compd.*, **195**, 403 (1993)
405. L.Civale, A.D.Marwick, R.Wheeler, M.A.Kirk, W.L.Carter, G.N.Riley Jr., A.P.Malozemoff. *Physica C*, **208**, 137 (1993)
406. L.Krusik-Elbaum, J.R.Thompson, R.Wheeler, A.D.Marwick, C.Li, S.Patel, D.T.Shaw, P.Lisowski, J.Ullman. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3331 (1994)
407. Q.Y.Hu, H.W.Weber, T.M.Sauerzopf, G.W.Schultz, R.M.Schalk, H.W.Neumüller, S.X.Dou. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3008 (1994)
408. M.Akamatsu, R.Yoshizaki, T.Iwata. *Physica B*, **194–196**, 2195 (1994)
409. Q.Li, M.Suenaga, T.Kaneko, K.Sato, C.Simon. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1561 (1997)
410. Y.Fukumoto, Y.Zhu, Q.Li, H.J.Wiesmann, M.Suenaga, T.Kaneko, K.Sato, K.Shibutani, T.Hase, S.Hayashi, C.H.Simon. *Phys. Rev. B*, **54**, 10210 (1996)
411. Y.M.Zhu, Z.X.Cai, R.C.Budhani, M.Suenaga, D.O.Welch. *Phys. Rev. B*, **48**, 6436 (1993)
412. A.P.Malozemoff, R.Wheeler, W.L.Carter, G.N.Riley Jr., M.A.Kirk, L.Civale, A.D.Marwick. *Adv. Cryog. Eng.*, **40**, 25 (1994)
413. H.Kumakura, H.Kitaguchi, K.Togano, H.Maeda, J.Shimoyama, S.Okayasu, Y.Kazumata. *J. Appl. Phys.*, **74**, 451 (1993)
414. S.X.Dou, H.K.Liu, J.Wang, M.H.Apperley, C.C.Sorrell, S.J.Guo, B.Loberg, K.E.Easterling. *Physica C*, **172**, 63 (1990)
415. D.J.Miller, S.Sengupta, J.D.Hettinger, D.Shi, K.E.Gray, A.S.Nash, K.C.Goretta. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2823 (1992)
416. S.Nomura, H.Fuke, H.Yoshino, K.Ando. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 858 (1993)
417. H.K.Liu, Y.C.Guo, S.X.Dou, S.M.Cassidy, L.F.Cohen, G.K.Perkins, A.D.Caplin, N.Savvides. *Physica C*, **213**, 95 (1993)
418. T.W.Li, A.A.Menovsky, J.J.M.Franse, P.H.Kes. *Physica C*, **257**, 179 (1996)
419. П.Е.Казин, А.С.Карпов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **370**, 767 (2000)
420. J.R.Thompson, D.Paul, Z.L.Wang, D.M.Kroeger, D.K.Christen. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1007 (1995)
421. J.Boiko, P.Majewski, F.Aldinger. *Z. Metallkd.*, **85**, 100 (1994)
422. L.D.Cookey, L.R.Motowidlo. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, R135 (1999)
423. M.Murakami. *Prog. Mater. Sci.*, **38**, 311 (1994)
424. B.Liang, C.T.Lin, A.Maljuk, Y.Yan. *Physica C*, **366**, 254 (2002)
425. X.B.Kan, S.C.Moss. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **48**, 122 (1992)
426. S.B.Samanta, P.K.Dutta, V.P.S.Awana, E.Gmelin, A.V.Narlikar. *Physica C*, **178**, 171 (1991)
427. A.Q.Pharm, F.Studer, N.Merrien, A.Maignan, C.Michel, B.Raveau. *Phys. Rev. B*, **48**, 1249 (1993)
428. A.I.Beskrovnyi, M.Dlouhá, Z.Jiráček, S.Vratislav, E.Pollert. *Physica C*, **166**, 79 (1990)
429. Y.H.Shi, M.J.G.Lee, M.Moskovits, R.Carpick, A.Hsu, B.W.Statt, Z.Wang. *Phys. Rev. B*, **45**, 370 (1992)
430. H.-C.I.Kao, N.-H.Wang, C.-M.Wang. *Physica C*, **185–189**, 839 (1991)
431. S.Kobayashi. In *Advances in Superconductivity. Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity. ISS'90. ISTE. Sendai, 1990.* (Eds K.Kajimura, H.Hayakawa). Springer-Verlag, Tokyo; Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Hong Kong; Barcelona, 1991. P. 411
432. J.Bock, S.Elschner, E.Preisler. In *Advances in Superconductivity. Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity. ISS'90. ISTE. Sendai, 1990.* (Eds K.Kajimura, H.Hayakawa). Springer-Verlag, Tokyo; Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Hong Kong; Barcelona, 1991. P. 797
433. J.Bock, E.Preisler. In *High-Temperature Superconductors — Materials Aspects.* (Eds H.C.Freyhardt, R.Flückiger, M.Peuckert). Deutsche Gesellschaft Materialkunde, Oberursel, 1991. P. 215
434. D.C.Sinclair, J.T.S.Irvine, A.R.West. *J. Mater. Sci.*, **30**, 2743 (1995)
435. Yu.D.Tret'yakov, T.E.Os'kina. *Physica C*, **185–189**, 471 (1991)
436. Y.Kimishima, J.Nakano. *Physica C*, **185–189**, 835 (1991)
437. R.G.Buckley, J.L.Tallon, I.W.M.Brown, M.R.Presland, N.E.Flower, P.W.Gilberd, M.Bowden, N.B.Milestone. *Physica C*, **156**, 629 (1988)
438. W.Urland, F.Tietz. *Solid State Commun.*, **69**, 995 (1989)
439. W.A.Groen, D.M.de Leeuw, L.F.Feiner. *Physica C*, **165**, 55 (1990)
440. M.R.Presland, J.L.Tallon, R.G.Buckley, R.S.Liu, N.E.Flower. *Physica C*, **176**, 95 (1991)
441. G.Triscione, J.-Y.Genoud, T.Graf, A.Junod, J.Muller. *Physica C*, **176**, 247 (1991)
442. H.K.Liu, S.X.Dou, K.-H.Song, C.C.Sorrell, K.E.Easterling, W.K.Jones. *J. Solid State Chem.*, **87**, 289 (1990)
443. W.P.S.Awana, S.B.Samanta, P.K.Dutta, E.Gmelin, A.V.Narlikar. *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, 8893 (1991)
444. A.Q.Pharm, A.Maignan, M.Hervieu, C.Michel, J.Provost, B.Raveau. *Physica C*, **191**, 77 (1992)

445. J.T.S.Irvine, C.Namgung. *J. Solid State Chem.*, **87**, 29 (1990)
446. S.Kambe, K.Okuyama, S.Ohshima, S.Shimada. *Physica C*, **250**, 50 (1995)
447. P.Ghigna, G.Spinolo, G.Flor, N.Morgante. *Phys. Rev. B*, **57**, 13426 (1998)
448. N.L.Saini, D.S.-L.Law, P.Pudney, P.Srivastava, A.Menovsky, J.J.M.Franse, H.Ohkubo, M.Akinaga, F.Studer, K.B.Garg. *Physica C*, **251**, 7 (1995)
449. N.L.Saini, D.S.-L.Law, P.Pudney, K.B.Garg, A.Menovsky, J.J.M.Franse. *Phys. Rev. B*, **52**, 6219 (1995)
450. H.Zhang, H.Sato. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1697 (1993)
451. O.K.Antson, T.T.Karlemo, M.J.Karppinen, K.M.Ullakko. *Physica C*, **173**, 65 (1991)
452. H.Jin, N.L.Wang, Y.Chong, M.Deng, L.Z.Gao, Z.J.Chen. *J. Cryst. Growth*, **149**, 269 (1995)
453. X.L.Chen, J.K.Liang, J.R.Min, J.Q.Li, G.H.Rao. *Phys. Rev. B*, **50**, 3431 (1994)
454. X.Sun, X.Zhao, W.Wu, X.Fan, X.-G.Li, H.C.Ku. *Physica C*, **307**, 67 (1998)
455. C.Kendziora, L.Forro, D.Mandrus, J.Hartge, P.Stephens, L.Mihaly, R.Reeder, D.Moecher, M.Rivers, S.Sutton. *Phys. Rev. B*, **45**, 13025 (1992)
456. B.von Helt, W.Lisseck, K.Westerholt, H.Bach. *Phys. Rev. B*, **49**, 9898 (1994)
457. D.S.Jeon, M.Akamatsu, H.Ikeda, R.Yoshizaki. *Physica C*, **253**, 102 (1995)
458. N.L.Wang, B.Buschinger, C.Geibel, F.Steglich. *Phys. Rev. B*, **54**, 7445 (1996)
459. C.Quitmann, P.Almeras, J.Ma, R.J.Kelley, H.Berger, C.Xueya, G.Margaritondo, M.Onellion. *Phys. Rev. B*, **53**, 6819 (1996)
460. T.Watanabe, A.Matsuda. *Phys. Rev. B*, **54**, 6881 (1996)
461. Y.K.Kuo, C.W.Schneider, M.J.Skove, M.V.Nevitt, G.X.Tessema, J.J.McGee. *Phys. Rev. B*, **56**, 6201 (1997)
462. M.Nagoshi, T.Suzuki, Y.Fukuda, K.Terashima, Y.Nakanishi, M.Ogita, A.Tokiwa, Y.Syono, M.Tachiki. *Phys. Rev. B*, **43**, 10445 (1991)
463. J.H.P.M.Emmen, S.K.J.Lenczowski, J.H.J.Dalderop, V.A.M.Brabers. *J. Cryst. Growth*, **118**, 477 (1992)
464. A.Q.Pharm, M.Hervieu, A.Maignam, C.Michel, J.Provost, B.Raveau. *Physica C*, **194**, 243 (1992)
465. C.Kendziora, M.C.Martin, J.Hartge, L.Mihaly. *Phys. Rev. B*, **48**, 3531 (1993)
466. Y.Kotaka, T.Kimura, H.Ikeda, K.Shimoyama, K.Kitazawa, K.Yamafuji, K.Kishio, D.Pooke. *Physica C*, **235–240**, 1529 (1994)
467. W.Wu, L.Wang, Q.Qin, Y.Qian, L.Shi, X.-G.Li, G.Zhou, Y.Zhang. *Phys. Rev. B*, **49**, 1315 (1994)
468. И.Б.Бобылев, В.Н.Морычева, Л.Н.Кузьминых, И.Л.Дерягина, Е.И.Патраков, Н.А.Зюзева, Е.П.Романов. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **8**, 100 (1995)
469. C.Kendziora, R.J.Kelley, E.Skelton, M.Onellion. *Physica C*, **257**, 74 (1996)
470. S.T.Johnson, P.D.Hatton, A.J.S.Chowdhury, J.Gardner, G.Balakrishnan, D.McK.Paul, J.Hodby. *Physica C*, **299**, 240 (1998)
471. T.Yasuda, S.Takano, L.Rinderer. *Physica C*, **208**, 385 (1993)
472. A.Totovana, G.Aldica, M.Velter-Stefanesku. *J. Supercond.*, **10**, 165 (1997)
473. H.-C.I.Kao, W.L.Chen, T.P.Wei, J.C.Lin, C.M.Wang. *Physica C*, **177**, 367 (1991)
474. И.Э.Грабой, В.И.Путляев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 473 (1989)
475. A.R.Moodenbaugh, D.A.Fischer, Y.L.Wang, Y.Fukumoto. *Physica C*, **268**, 107 (1996)
476. Y.Deshimaru, T.Otani, Y.Shimizu, N.Miura, N.Yamazoe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1798 (1991)
477. M.Kato, W.Ito, Y.Koike, T.Noji, Y.Saito. *Physica C*, **226**, 243 (1994)
478. X.Zhao, X.F.Sun, X.J.Fan, W.B.Wu, X.-G.Li, S.Q.Guo, Z.X.Zhao. *Physica C*, **307**, 265 (1998)
479. P.Krishnaraj, M.Lelovic, N.G.Eror, U.Balachandran. *Physica C*, **246**, 271 (1995)
480. P.Krishnaraj, M.Lelovic, N.G.Eror, U.Balachandran. *Physica C*, **234**, 318 (1994)
481. R.Sekine, M.Kawai, Y.Murakoshi, S.Teratani. *Physica C*, **246**, 385 (1995)
482. И.Б.Бобылев, Н.А.Зюзева, И.Л.Дерягина, Л.Н.Кузьминых, Е.П.Романов. *Георг. матер.*, **36**, 1362 (2000)
483. W.A.Groen, D.M.deLeeuw. *Physica C*, **159**, 417 (1989)
484. Y.Shimakawa, Y.Kubo, T.Manako, H.Igarashi, F.Izumi, H.Asano. *Phys. Rev. B*, **42**, 10165 (1990)
485. D.I.Khomskii, F.V.Kusmartsev. *Phys. Rev. B*, **46**, 14245 (1992)
486. B.W.Veal, W.K.Kwok, A.Umezawa, G.W.Crabtree, J.D.Jorgensen, J.W.Downey, L.J.Nowicki, A.W.Mitchell, A.P.Paulikas, C.H.Sowers. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 279 (1987)
487. И.Б.Бобылев, Н.А.Зюзева, И.Л.Дерягина, Л.Н.Кузьминых, Е.П.Романов. *Георг. матер.*, **35**, 196 (1999)
488. L.Dimesso, R.Masini, M.L.Cavinato, D.Fiorani, A.M.Tasta, C.Aurisicchio. *Physica C*, **203**, 403 (1992)
489. S.Kambe, T.Matsuoka, M.Takahasi, M.Kawai, T.Kawai. *Phys. Rev. B*, **42**, 2669 (1990)
490. A.I.Romanenko, L.P.Kozeeva, C.Dong, F.Zhou, F.Wu, O.B.Anikeeva, A.V.Kazantsev, V.S.Kravchenko, E.V.Uskov, N.F.Zakharchuk, I.N.Kuropyatnik. *Physica C*, **337**, 327 (2000)
491. C.S.Gopinath, S.Subramanian. *Physica C*, **176**, 331 (1991)
492. A.Sequeira, J.V.Yakhmi, R.M.Iyer, H.Rajagopal, P.V.P.Sastry. *Physica C*, **167**, 291 (1990)
493. G.Miehe, T.Vogt, H.Fuess, M.Wilhelm. *Physica C*, **171**, 339 (1990)
494. A.K.Bandyopadhyay, E.Gmelin, B.Kumaraswamy, V.Awana, D.Varandani, N.Sen, A.Narlikar. *Phys. Rev. B*, **48**, 6470 (1993)
495. H.Nobumasa, T.Arima, K.Shimizu, Y.Otsuka, Y.Murata, T.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L187 (1989)
496. L.Ben-Dor, M.Y.Szerer, G.Blumberg, A.Givan, L.Börjesson, L.V.Hong. *Physica C*, **200**, 418 (1992)
497. S.Kambe, T.Matsuoka, M.Kawai, T.Kawai, M.Takahasi. *Physica C*, **165**, 25 (1990)
498. O.Peña, A.Dinia, C.Perrin, A.Perrin, M.Sergent. *Physica C*, **162–164**, 1215 (1989)
499. И.Б.Бобылев, В.Н.Морычева, М.Г.Любимов, Е.П.Романов, Ф.Б.Насыров, Л.В.Жердева. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **5**, 2056 (1992)
500. N.Fukushima, H.Niu, S.Nakamura, S.Takeno, M.Hayashi, K.Ando. *Physica C*, **159**, 777 (1989)
501. E.Giannini, V.Garnier, I.Savysyuk, R.Passerini, G.Witz, X.-D.Su, B.Seiber, L.Hua, R.Flückiger. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 3008 (2003)

CHEMICAL AND MATERIAL SCIENCE ASPECTS OF THE STUDY OF POLYCRYSTALLINE BISMUTH-CONTAINING HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

V.S.Kravchenko

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9489*

The chemical and material science aspects of the study of bismuth-containing materials exhibiting high-temperature superconductivity are considered. The knowledge on their crystal chemical features and chemical composition is generalised. Data on the phase equilibria and regions of thermal stability of bismuth-containing superconducting phases are discussed. The effect of the crystal structure, chemical and phase composition on the properties of bismuth-containing superconductors is considered.

Bibliography — 501 references.

Received 31st October 2007