

Образование высокотемпературной сверхпроводящей фазы $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ в функциональных материалах — керамике и композитных лентах

В.С.Кравченко

Учреждение Российской академии наук

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения РАН

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

Обзор посвящен кинетике и механизмам образования сверхпроводящей поликристаллической фазы $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Обобщены данные по устойчивости данной фазы и ее гомологов. Рассмотрены методы исследования фазообразования и формирования микроструктуры в таких функциональных материалах, как керамика и композитные ленты. Приведены результаты исследований эволюции фазового состава при производстве композитных лент. Рассмотрены модели кристаллизации сверхпроводящей фазы $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, кинетика и лимитирующие стадии этого процесса. Предложена возможная реакционная схема образования $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Кратко рассмотрено влияние условий фазообразования на транспортные свойства лент. Библиография — 416 ссылок.

Оглавление

I. Введение	498
II. Устойчивость и кристаллическое строение фазы 2223 и ее гомологов	499
III. Исследование фазообразования и формирования микроструктуры в $(\text{Bi,Pb})_2\text{2223}/\text{Ag}$ -лентах	503
IV. Механизмы и кинетика образования фазы 2223	505
V. Влияние условий фазообразования на транспортные свойства $(\text{Bi,Pb})_2\text{2223}/\text{Ag}$ -лент	510

I. Введение

Высокотемпературная сверхпроводящая (ВТСП) фаза идеального состава $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (фаза $(\text{Bi,Pb})_2\text{2223}$ или просто — 2223), имеющая температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 110\text{ K}$, — одна из наиболее перспективных для практического применения.^{1–4} В виде объемной керамики эта фаза потенциально может использоваться для изготовления устройств (например, токоограничителей, защитных экранов), работающих при температуре относительно дешевого и удобного в эксплуатации криоагента — жидкого азота. Но основное применение сверхпроводящей фазы 2223 связывают с созданием гибких длинномерных изделий для сильноточной техники. Она

характеризуется достаточной пластичностью и большей способностью к образованию преимущественной структурной упорядоченности микрокристаллов (формированию текстуры)^{5,6} по сравнению с другими ВТСП, поэтому становится одной из наиболее востребованных для создания длинномерных изделий в виде лент или проволок для линий электропередачи,^{7,8} производства комплектующих для моторов,⁹ магнитных систем^{10–12} и т.д. В настоящее время с помощью технологии «порошок в трубе»^{7–22} изготовление композитных лент, представляющих собой фазу 2223 в серебряной оболочке (2223/Ag), длиной несколько километров не составляет особых затруднений.^{1,23,24} Однако широкомасштабное использование таких лент пока что сдерживается рядом экономических, технических и технологических причин,^{25,26} главные среди которых — недостаточная токонесущая способность и низкая воспроизводимость свойств вследствие неконтролируемого воздействия различных факторов, влияющих на образование и характеристики фазы 2223.

Последняя причина обусловлена тем, что фаза 2223 образуется в сложной многокомпонентной системе Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O , в которой также формируются ее гомологи — $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (2212) и $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (2201), — и ряд иных фаз — $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$, $\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ (3321), $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$, $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr,Ca})\text{O}$, CuO и

В.С.Кравченко. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (383) 316–5639, e-mail: kgrav@niic.nsc.ru

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

Дата поступления 21 июня 2010 г.

др.^{27–31} При температурах синтеза некоторые из этих фаз могут плавиться с образованием гетерогенных систем, в которых наряду с твердыми фазами может содержаться расплав. В процессе синтеза эти системы участвуют в кислородном обмене с газовой средой, кроме того, при температурах синтеза может происходить частичная потеря таких летучих компонентов, как свинец (активный кислородный обмен³² и некоторая потеря свинца³³ происходят даже через серебряную оболочку при синтезе лент). К этому следует добавить, что сама по себе фаза 2223 является фазой переменного состава по катионам^{27,34–39} и по кислороду.^{40–43}

Многокомпонентность системы и сложный характер синтеза фазы 2223 обуславливают исключительную чувствительность свойств полученного материала к комплексному влиянию множества технологических параметров, таких как элементный и фазовый составы исходных порошковых смесей,^{44–70} температура их предварительного отжига,^{59,63,68–81} конечная температура синтеза,^{14,63,77,82,83} парциальное давление кислорода,^{45,47,75,79,82,84–88} время синтеза,^{45,48,59,74,89,90} промежуточные механические деформации,^{59,91} режимы нагрева^{92,93} и охлаждения^{52,86,94–103} и т.д. В зависимости от выбранного набора условий процесс может протекать по разным реакционным маршрутам, что неизбежно отразится на реальной структуре (микроструктуре) и сверхпроводящих свойствах полученного материала.

В настоящее время основные усилия исследователей и разработчиков изделий из 2223 направлены на повышение транспортных свойств поликристаллического материала. Определенные успехи достигнуты для композитных лент на основе 2223,^{104–108} но даже рекордные значения плотности критического тока (j_c) составляют только $\sim 5\%$ от величины, характерной для тонких монокристаллических пленок из этой фазы.^{109–111} Можно повысить токовые характеристики и поликристаллических изделий:¹¹² для этого необходимо улучшить микроструктуру материала и, прежде всего, усилить связи между сверхпроводящими гранулами. Одна из главных причин значительного снижения транспортного тока — наличие примесей побочных продуктов реакций, неизбежно скапливающихся между сверхпроводящими гранулами 2223. В связи с этим важное значение приобретают сведения о процессах, происходящих непосредственно при синтезе фазы 2223, и влиянии различных продуктов реакций на сверхпроводящие свойства материала.

Не случайно сразу после открытия фазы 2223 возник вопрос о механизмах ее образования, и высказывались различные суждения на этот счет.^{113–120} С тех пор прошло более двадцати лет, но до сих пор не сложилось единого мнения относительно механизмов формирования этой фазы и нет четкого понимания того, какие химические реакции ответственны за ее образование.

Ранее мы рассмотрели фазовые состояния в системе Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O в условиях химического равновесия.¹²¹ В данном обзоре рассмотрим опубликованные сведения о кинетике образования этой фазы и суждения о механизмах ее формирования и на основе анализа литературных источников изложим нашу точку зрения на возможный механизм такого процесса. Но прежде чем перейти к обсуждению этих вопросов, рассмотрим некоторые физико-химические и структурные свойства фазы 2223 и родственных ей соединений, а также методы исследования, на основании результатов которых составляются суждения о механизмах фазообразования 2223.

II. Устойчивость и кристаллическое строение фазы 2223 и ее гомологов

1. Устойчивость фазы 2223 и ее гомологов

Традиционный способ получения ВТСП-керамики заключается в чередующихся процессах размолла, прессования и термообработки соответствующих композиций. При изготовлении длинномерных изделий вводятся дополнительные операции термомеханических воздействий. При производстве 2223/Ag-лент приготовленная порошковая смесь набивается в трубку из серебра или его сплавов и протягивается в проволоку. Пучок из таких проволок прокатывается, отжигается и прессуется, в результате образуется многослойная лента с типичными размерами: ширина — 3 мм, толщина — 200 мкм. Полученная лента вновь подвергается термообработке при соответствующих температурах и парциальных давлениях кислорода и охлаждается при выбранных режимах.

Термические стадии получения керамики и лент — ключевые в формировании фазы 2223, — их необходимо четко контролировать. Дело в том, что фаза 2223 образуется в ограниченном интервале температур, который еще более резко сужается, если ставится задача получения этой фазы с минимальным количеством примесей. Выбор оптимальной температуры зависит от исходного элементного состава (номинального состава) и используемого парциального давления кислорода.

Примерная диаграмма фазовой стабильности 2223 в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, построенная нами на основе данных, приведенных в статье¹²², с учетом информации, найденной в других литературных источниках, представлена на рис. 1. Несмотря на некоторые расхождения результатов разных авторов, что, по-видимому, связано прежде всего с разным содержанием свинца и других элементов в номинальных составах фазы 2223, можно выделить область ее устойчивости (выделена серым цветом). Выше высокотемпературной границы этой области фаза 2223 разлагается вследствие перитектического

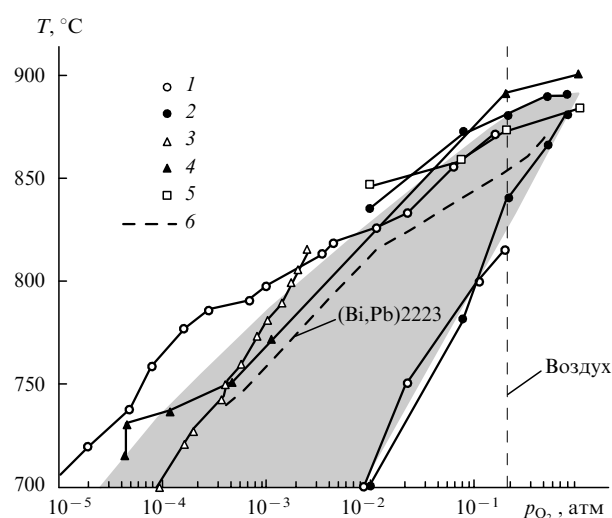


Рис. 1. Примерные границы образования и стабильности фазы 2223 в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Данные работ¹²³ (1),¹²⁴ (2),^{84,125} (3),¹²⁶ (4),¹²⁷ (5),¹²⁸ (6).

распада; потеря устойчивости под нижней границей, по-видимому, обусловлена ее химической метастабильностью при пониженных температурах.²⁷

Внутри выделенной области совместно с 2223 сосуществуют сопутствующие фазы, но можно выделить очень узкие области, в которых 2223 образуется с минимальным количеством примесных фаз. На диаграмме такой области соответствует штриховая линия, отражающая данные работы¹²⁸ для номинального состава $\text{Bi}_{1.72}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.83}\text{Ca}_{1.97}\text{Cu}_{3.13}\text{O}_z$. Для других составов фазы 2223 линия оптимальных температур и p_{O_2} смещается в ту или иную сторону, но принципиально ее ход не меняется.

Характерно, что данная линия расположена ближе к высокотемпературной границе устойчивости 2223, выше которой данная фаза инконгруэнтно плавится. В промежуточной области — между этой линией и высокотемпературной границей устойчивости — фаза 2223 сосуществует с фазой 2201, и чем выше температура, тем в большем количестве образуется фаза 2201.¹²⁸ При температурах ниже оптимальных фаза 2223 сосуществует, в частности, с 2212, и чем ниже температура, тем выше содержание последней.¹²⁸ Процессы перехода от 2223 к 2212 и 2201 обратимы, а их направление очень чувствительно к изменению температуры. Из рассмотрения диаграммы следует также важный вывод, что с понижением p_{O_2} температурный диапазон устойчивости 2223 расширяется, а оптимальные температуры синтеза этой фазы понижаются. На практике в случае лент интервал температур синтеза 2223 обычно составляет 820–840°C, а содержание кислорода в газовой среде — от 1 до 20 %.^{129–131}

В процессе образования фазы 2223 в качестве промежуточных всегда участвуют фазы 2201 и 2212. Поэтому при обсуждении механизмов образования 2223 целесообразно рассмотреть некоторые свойства всех трех фаз. Как отмечалось во Введении, фаза 2223 характеризуется переменным составом. Отклонения реального химического состава от идеализированного характерны и для фаз 2201 и 2212. Переменный состав отражается на сверхпроводящих, кристаллохимических и физико-химических свойствах соединений и, как увидим далее, является немаловажным фактором в фазообразовании 2223. Наиболее важными моментами для нашего рассмотрения являются следующие:

- фаза 2201 может содержать не только атомы стронция (как в идеализированном случае), но и кальция в составе твердого раствора замещения;

- во всех трех фазах часть позиций атомов висмута может замещаться свинцом;

- для всех трех фаз типично замещение атомов стронция и кальция друг другом, при этом наблюдаются широкие области гомогенности для фаз 2201 и 2212 и более узкая для фазы 2223, в которой содержание кальция (формульный индекс) может меняться не более чем в пределах от 1.8 до 2.2.^{27, 29}

Содержания катионов зависят от условий синтеза.²⁷ На рис. 2 приведен интервал вариаций содержания 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 при синтезе на воздухе. Видно, что с повышением температуры область гомогенности сначала расширяется, затем сужается.^{27, 37} Рядом с границами областей гомогенности приведены фазовые поля I–VI. Видно, что со стороны низких содержаний кальция фаза 2223 граничит только с твердыми фазами, а со стороны, богатой кальцием, — с фазами, включающими при температурах > 840°C жидкость (L). Такое строение фазовой диаграммы, по-видимому, не исключает возможности образования 2223

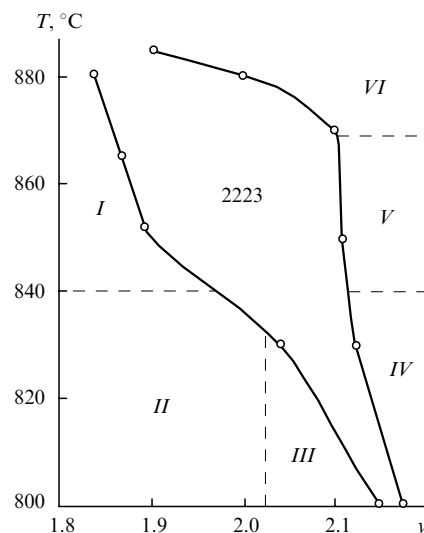


Рис. 2. Примерное расположение границ содержаний кальция в твердых растворах $(\text{Bi,Pb})_{2+x}\text{Sr}_{4-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ в зависимости от температуры.²⁸

I — 2223 + 2212 + Ca_2CuO_3 + $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, II — 2223 + 2212 + CuO + $(\text{Pb,Bi})_4(\text{Sr,Ca})_5\text{CuO}_x$ + Ca_2CuO_3 , III — 2223 + 2212 + CuO + Ca_2PbO_4 + Ca_2CuO_3 , IV — 2223 + CuO + Ca_2PbO_4 + Ca_2CuO_3 , V — 2223 + CuO + Ca_2CuO_3 + L, VI — 2223 + Ca_2CuO_3 + $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ + L.

как с участием, так и без участия жидкости в зависимости от условий синтеза.

Твердые растворы 2201 отличаются от соединения с идеальной стехиометрией $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ по многим параметрам и свойствам. Соединение с идеальной стехиометрией — полупроводник.^{132, 133} Сверхпроводящими являются твердые растворы с избытком висмута и дефицитом стронция $\text{Bi}_{2.2+x}\text{Sr}_{1.8-x}\text{CuO}_z$.¹³² Структуры этих твердых растворов несколько отличаются от структуры соединения с идеальной стехиометрией, поэтому их часто рассматривают как отдельную фазу, получившую название фазы Раво.¹³³ Кальцийсодержащие фазы Раво имеют формулу $\text{Bi}_{2.2+x}\text{Sr}_{1.8-x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_{1+w}\text{O}_z$ ($0 < x < 0.5$).¹³⁴ Иногда фазу Раво обозначают как 11905 ($\text{Bi}_{11-x}\text{Sr}_{9+x}\text{Cu}_5\text{O}_z$). Мы будем придерживаться обычного обозначения 2201 применительно к твердым растворам, но оговаривая, что это твердый раствор.

Физико-химические свойства фазы 2201 и ее твердых растворов изучены значительно меньше, чем фаз 2212 и 2223. Известно, что при 850°C на воздухе твердый раствор замещения атомов стронция кальцием в фазе 2201 существует до соотношения $\text{Sr}:\text{Ca} \approx 1.5:0.5$ и находится в равновесии с фазой 2212, за исключением составов с очень низким содержанием кальция ($\text{Sr}:\text{Ca} < 1.9:0.1$).¹³⁵ В концентрационной области с высоким содержанием кальция ($\text{Sr}:\text{Ca} < 1.5:0.5$) фаза 2201 при этой температуре плавится, и в равновесии с расплавом находятся фазы 2212 и 2223.¹³⁵

Авторы публикации¹³⁶ при изучении фазовых равновесий в псевдобинарной системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - (\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$ обнаружили, что при нагревании фаза 2201 претерпевает полиморфные превращения, перед плавлением происходит выделение кислорода, но непосредственно плавление 2201 происходит без разложения. В соответствии с данными работы¹³⁷, в которой исследовались закономерности образования фаз в системе $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ и в ее подсистемах, при добавлении кальция не только снижается температура

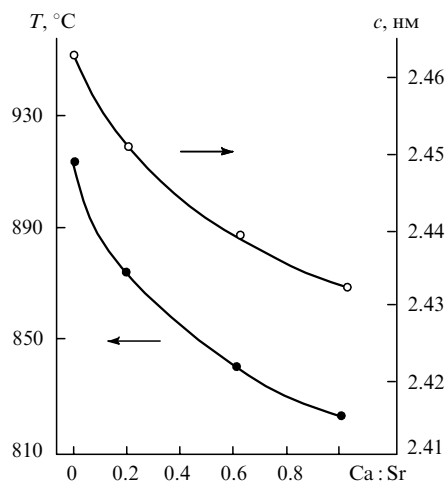


Рис. 3. Зависимости температур плавления и параметра решетки (c) от отношения $\text{Ca}:\text{Sr}$ в твердых растворах 2201.¹³⁸

плавления 2201, но и происходит ее стабилизация перед плавлением.

Значительное снижение температур плавления кальций-содержащих твердых растворов 2201 с увеличением концентрации кальция наблюдали авторы исследования¹³⁸, результаты которого приведены на рис. 3. Видно, что температура плавления 2201 на воздухе с ростом содержания кальция снижается с 910 °C для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ до 820 °C для состава, в котором половина атомов стронция заменена на кальций. К сожалению, авторы не указали способов получения образцов, методов определения температур плавления, а для характеристики образцов ограничились измерением параметров кристаллической решетки c .

Для понимания механизмов образования 2223 особенно важны сведения о фазовой устойчивости 2212, поскольку эта фаза непосредственно предшествует появлению 2223 и участвует в ее образовании. Во многих исследованиях (см., например,^{123, 126, 139–147}) 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 сопровождаются выделением кислорода,^{141, 143} что, вероятно, в первую очередь связано с «освобождением» сверхстехиометрического кислорода.

На рис. 4 представлены построенные нами на основании литературных данных высокотемпературные границы устойчивости фазы 2212 без свинца и с предельным содержанием свинца в координатах температура–парциальное давление кислорода. В областях выше границ фаза разлагается: в области *A* при пониженных температурах и парциальных давлениях кислорода происходит твердофазное разложение, а в области *B* распад сопровождается инконгруэнтным плавлением. Видно, что Pb-содержащая фаза при одинаковом значении p_{O_2} плавится при более низкой температуре, чем фаза без свинца. С ростом содержания свинца температура плавления фазы 2212 монотонно уменьшается.^{144, 147–149}

Снижение температуры плавления также наблюдается в твердых растворах 2212 при частичной замене атомов стронция на кальций.^{144, 149–153} Особенно сильно эффект проявляется при совместном влиянии атомов свинца и кальция.^{144, 149, 152} Для иллюстрации этого на рис. 5 показано,

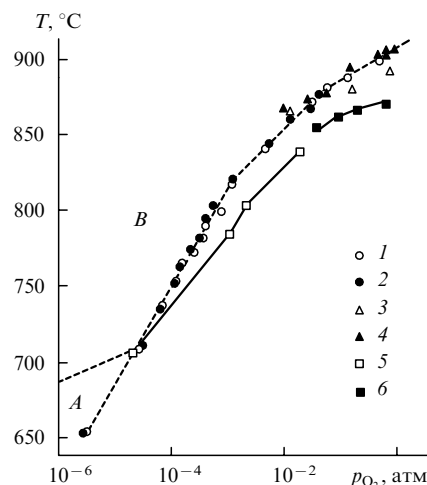


Рис. 4. Расположение высокотемпературных границ стабильности фазы 2212 без свинца (штриховая линия) и с предельным содержанием свинца (сплошная линия) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Данные работ ¹²³ (1), ¹³⁹ (2), ¹⁴¹ (3), ¹⁴³ (4), ¹⁴⁶ (5), ¹⁴⁷ (6).

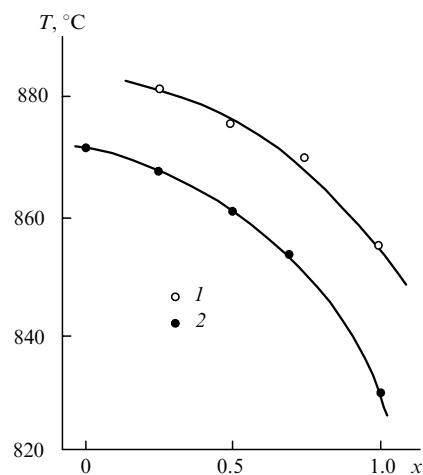


Рис. 5. Зависимости температур инконгруэнтного плавления твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (1)¹⁵⁰ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_z$ (2)¹⁵² на воздухе от содержания кальция.

как снижаются температуры инконгруэнтного плавления твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_z$ с увеличением содержания в них кальция. Заметим, что приведенный состав $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_z$ является номинальным. Авторы работы¹⁵² указали, что исследованные образцы представляли собой почти монофазу 2212 со следами Ca_2PbO_4 для $x \leq 0.5$ и содержали незначительные количества Ca_2PbO_4 и 2201 для $x = 0.75$ и 1.0.

Совместное влияние атомов свинца и кальция может проявляться в интересных трансформациях состава фазы 2212. До плавления 2212 ее разложение и обмен кислородом с газовой средой характеризуются замедленной кинетикой.¹⁵⁴ Поэтому, как показано в работах^{15, 155–157}, при быстром нагреве (2 град·мин⁻¹) на воздухе «чистая» фаза (Bi,Pb)2212 практически не разлагается до температуры

880°C, при которой она плавится. Однако в смеси с Ca_2CuO_3 и CuO , она при такой же скорости нагрева легко теряет свинец, модифицируясь в $\text{Bi}_{22}12$, и образуется свинецсодержащая фаза 3321 , причем это происходит уже в области относительно низких температур ($> 400^\circ\text{C}$). Выше 835°C уже разлагается фаза 3321 и вновь образуются $(\text{Bi,Pb})_{22}12$, Ca_2CuO_3 и CuO , из которых при дальнейшем повышении температуры и длительной выдержке формируется фаза $(\text{Bi,Pb})_{22}23$. Повторное образование свинецсодержащей фазы 2212 непосредственно перед формированием $(\text{Bi,Pb})_{22}23$ — важное звено в цепи химических превращений. При этом происходит обогащение фазы 2212 не только свинцом, но и кальцием (в системе без свинца — только кальцием) сверх стехиометрического количества.³⁶ Обогащение промежуточной фазы 2212 свинцом и кальцием облегчает образование фазы 2223 вследствие меньшей стабильности и более низких температур плавления твердых растворов фазы 2212 по сравнению с этой фазой идеальной стехиометрии.

В технологии изготовления лент следует учитывать влияние атомов серебра. В твердом состоянии серебро и фазы 2212 и 2223 не реагируют и не образуют твердых растворов.^{158–160} Однако на границе раздела исходной смеси с серебряной оболочкой происходит локальное образование жидкой фазы при температурах несколько более низких, чем температура основной массы,^{46,161} что, очевидно, связано с существованием в системе $\text{Ag} - \text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ низкотемпературных эвтектик.^{162,163}

2. Особенности кристаллического строения фазы 2223

Фаза 2223 и ее гомологи (2212 и 2201) имеют слоистые структуры «сэндвичевого» типа, в которых между вдвоенными слоями BiO , образующих вместе со слоями SrO структуру типа NaCl , находятся перовскитоподобные блоки с разным числом слоев ионов кальция и CuO_2 .¹⁶⁴ Поэтому эти фазы, имея почти одинаковые размеры базисных плоскостей ab , отличаются параметрами решетки c ($c \approx 2.4, 3.1$ и 3.7 нм соответственно для 2201 , 2212 и 2223). Фаза 2201 идеальной стехиометрии кристаллизуется в моноклинной сингонии, а 2212 и 2223 — в ромбической. Для этих фаз характерна модуляция расположения атомов в кристаллических решетках, которая связана с несоразмерностью перовскитоподобного блока и блока типа NaCl . Асимметрия координационного окружения атомов висмута приводит к кооперативному смещению всех атомов слоя BiO , а периодическое изменение его координационного окружения с четырех до трех приводит к развороту координационного полиэдра атомов висмута и восстановлению положения катионов в этом слое.¹⁶⁵ Трансформация слоя BiO приводит к внедрению дополнительных атомов кислорода (~ 1 атом на 5 ячеек), положение которых структурно обусловлено. В результате модуляционных смещений атомов висмута расстояние $\text{Bi} - \text{Bi}$ между плоскостями BiO изменяется с определенной периодичностью. Такое строение отражается на характере образования висмутовых купратов и во многом определяет их физические свойства. Крайне слабая связь между слоями BiO способствует образованию кристаллических гранул, состоящих из набора тонких пластинок. Эта же слабая связанность, как будет отмечено ниже, сказывается и на плохой проводимости вдоль направления c .

Из-за сходства кристаллических структур гранулы этих фаз часто не индивидуальны, а представляют собой смешанные кристаллы с гетеросростками родственных фаз в матрице основной фазы, которая имеет базовую кристалличе-

скую структуру с локальными дефектами типа дефектов упаковки. Так, в микрокристаллах 2223 могут быть зоны фаз 2201 , 2212 и даже 2234 ,^{166,167} разделенные малоугловыми или двойниковыми границами либо границами кручения.¹⁶⁸

Синтезированы гибридные фазы, структуры которых составлены из фрагментов известных фаз, но имеющих новую строго упорядоченную кристаллическую решетку. Эти фазы включают фрагменты со строго чередующимся переменным числом слоев CuO_2 , в фазах сохраняется дальний порядок, и они обладают структурными характеристиками, отличными от характеристик их прототипов. Примеры гибридных фаз можно найти в работах^{169–172}, где описаны микрокристаллы фазы $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{CaCu}_3\text{O}_z$ (4413), занимающей промежуточное положение между фазами 2201 и 2212 по химическому составу, рентгенограммам и параметрам элементарных ячеек. Интересно, что, по данным публикации¹⁷³, фаза 4413 может образоваться в процессе синтеза композита $2223/\text{Ag}$ при промежуточном перитектическом распаде фазы 2212 , что подтверждено высокотемпературными рентгенографическими исследованиями. Промежуточную фазу $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{O}_z$ (4435), представляющую собой комбинацию четко чередующихся фрагментов фаз 2212 и 2223 , обнаружили с помощью метода высокоразрешающей электронной микроскопии авторы работы¹⁷⁴ при исследовании ранних стадий трансформации $2212 \rightarrow 2223$ в процессе получения композитных лент.

При синтезе керамики и лент дискретные прослойки 2212 в кристаллической решетке 2223 образуются практически всегда.^{167,175,176} Это обстоятельство, а также обнаружение зон промежуточной фазы 4435 , граничащих в кристаллической решетке с зонами фаз 2212 и 2223 , послужили главными аргументами в пользу гипотезы механизма образования кристаллической фазы 2223 путем интеркаляции дополнительных слоев атомов кальция и CuO_2 в 2212 .¹⁷⁴

Приведенные выше примеры отражают структурное строение фазы 2223 и ее гомологов на атомном уровне. Другой уровень рассмотрения — микроструктура — отражает строение и морфологические особенности материала. Для поликристаллических сверхпроводников эта характеристика чрезвычайно важна, поскольку качество микроструктуры непосредственно влияет на величину транспортного тока, который может протекать через сверхпроводник. Дело в том, что поликристаллические ВТСП в виде керамики или лент представляют собой систему сверхпроводящих гранул (кристаллитов), соединенных между собой трехмерной сеткой слабых джозефсоновских контактов, снижающих сверхпроводящий ток. Слабые связи могут быть обусловлены различными причинами: примесями сопутствующих фаз, нарушением стехиометрии зерен в приграничных областях, структурными дефектами типа дефектов упаковки, краевых дислокаций и т.д. Существенно ухудшают электрофизические свойства материала дефекты, приводящие к разрыву его сплошности, такие как трещины и поры.

Еще одна причина ухудшения токонесущей способности — высокая анизотропия физических свойств в разных кристаллографических направлениях, которая у фазы 2223 и ее аналогов в силу специфики их кристаллических структур еще более выражена, чем у известных лантан- и иттрий-содержащих ВТСП. У висмутосодержащих ВТСП электропроводность в плоскости ab на несколько порядков выше, чем в направлении c ,^{177,178} т.е. сверхпроводимость имеет в существенной мере двумерный характер, и ток почти полностью протекает в плоскости ab . Поэтому материал, в котором сверхпроводящие кристаллиты случайным образом

ориентированы относительно друг друга, обладает невысокими транспортными свойствами.¹⁷⁹ Повысить однородность поликристаллического материала и улучшить его токонесущую способность можно путем создания преимущественной пространственной ориентации кристаллитов в определенном кристаллографическом направлении, т.е. путем создания текстуры.

Образованию текстуры способствует слоистое строение висмутсодержащих ВТСП, особенно при проведении таких технологических операций, как прессование, прокатка и т.п.^{180, 181} Если в керамике (без применения горячего прессования) кристаллиты ориентированы в значительной мере случайным образом, то при прокатке лент формирование текстурированной микроструктуры существенно облегчается.¹⁸² В результате образуются упорядоченные пластинчатые кристаллы с осью *c*, ориентированной перпендикулярно направлению прокатки.¹⁸³ Но это не единственный фактор. Серебряная оболочка на ранних стадиях синтеза промотирует образование текстурированного слоя фазы 2212,^{183, 184} толщина которого составляет всего несколько микрон.^{93, 161, 185} Этот слой служит основой для образования ориентированных гранул 2223.¹⁸³ При образовании и росте гранул фазы 2223 наследуются направления текстуры предшествующей промежуточной фазы 2212.^{186–188} Это еще один фактор, влияющий на формирование текстуры в лентах. По мере увеличения времени синтеза и образования все большего количества фазы 2223 степень ее текстурирования постепенно повышается.^{186, 188} Авторы работы¹⁸⁶ назвали этот феномен «текстурирование, вызванное реакциями». Таким образом, формирование текстуры и механизмы образования фазы 2223 тесно переплетаются. Вопросам формирования текстуры в лентах посвящены многие работы (см., например,^{189–202}).

III. Исследование фазообразования и формирования микроструктуры в (Bi,Pb)2223/Ag-лентах

1. Инструментальные методы исследования

Рассмотрим методы, использованные для исследования закономерностей фазообразования и формирования микроструктуры в процессах изготовления 2223/Ag-лент. Для характеристики фазового и химического составов лент широко используют рентгенофазовый анализ и рентгено-спектральный микроанализ с энергетической дисперсией (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии). Для исследований трансформаций микроструктуры применяют методы растровой (сканирующей) электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Используют также наиболее информативные методы нейтронной дифракции и высокоэнергетичной рентгеновской дифракции с синхротронным излучением. Последние два метода дают уникальную возможность исследовать фазовые трансформации и развитие микроструктуры в лентах непосредственно во время синтеза.

Каждый из перечисленных методов имеет свои области приложений и свой масштаб измерений. Методы рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения и нейтронной дифракции позволяют анализировать участки площадью 1–2 мм² и исследовать фазообразование и текстуру на всей глубине лент, а не только в верхнем тонком слое. При совмещении методов растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектро-

скопии получают информацию о локальном составе фазы 2223 и вторичных фаз со шкалой измерений в пределах микрон.¹⁹² С помощью просвечивающей электронной микроскопии можно изучать гранулы, их толщину, угловые границы на субмикронном уровне.²⁰³ Метод высоко-разрешающей электронной микроскопии используют для исследования объектов на атомном уровне, он дает информацию о границах зерен, сростках и т.д.^{134, 204}

Во многих работах (см., например,^{205, 206}) образование фазы 2223 исследовалось в варианте *ex situ*, т.е. образцы изучали при комнатной температуре после закалки на каком-то этапе термообработки. Этот вариант дает ценную информацию, однако он не лишен существенного недостатка, связанного с тем, что фазовый состав охлажденного образца может измениться в процессе закалки и не соответствовать его реальному составу при температурах термообработки.

Использование высокотемпературных дифрактометров позволило следить за развитием процесса *in situ* — непосредственно в ходе синтеза фазы 2223. В части работ (см., например,^{87, 207–209}) использовалось обычное низкоэнергетическое излучение (CuK α). При этом исходные образцы представляли собой тонкий слой порошка предшественников на серебряных подложках, размещенных в лодочках на нагреваемом держателе.

Следующим шагом было использование синхротронного излучения, для которого серебрянная оболочка является прозрачной. Первая попытка применить дифракцию рентгеновских лучей от синхротронного источника излучения предпринята в работе²¹⁰, в которой образцы лент исследовали *ex situ*. Вскоре с помощью метода рентгеновской дифракции с синхротронным излучением были проведены высокотемпературные исследования лент *in situ*.^{211, 212} Используемая техника с энергией излучения ~25 кэВ, позволявшая проводить неразрушающий анализ эволюции фазового состава и текстуры лент, впоследствии применялась рядом других исследователей.^{213–215} Большие возможности методов рентгеновской дифракции с применением еще более высокоэнергетичного (80–100 кэВ) синхротронного источника излучения продемонстрированы в работах^{33, 95, 193, 216–218}. К преимуществам использования синхротронного излучения следует отнести быстроту измерений, высокое разрешение дифракционной картины, достаточную интенсивность первичного и дифрагмированных лучей, переменную длину волны излучения.²¹⁹ Это позволяет наблюдать за развитием процесса, а, изменяя длину волны, можно дополнительно регулировать проникающую способность рентгеновского излучения.²¹⁹

Заслуживает внимания оригинальная методика использования рентгеновской дифракции (РД), предложенная в публикации²²⁰. Авторы назвали ее трехмерной РД-микроскопией. С помощью фокусирующей системы через поворачиваемый образец пропускают микросфокусированные рентгеновские лучи от источника синхротронного излучения (80 кэВ). В отличие от известных методик рентгеновской дифракции, которые дают усредненные характеристики исследуемых объектов, новая методика позволяет различать индивидуальные гранулы объемом до 0.3 мкм³ и следить за их поведением во времени. Исследуя *in situ* образование, рост и исчезновение кристаллических гранул в процессе синтеза (Bi,Pb)2223/Ag-лент при температуре ~840°C на воздухе, авторы статьи²²⁰ показали, что трансформация фазы 2212 в 2223 — динамический процесс: в различные промежутки времени образуются индивидуальные гранулы фаз 2212 и 2223, которые диссоциируют и вновь рекристаллизуются в

процессе синтеза фазы 2223. Время жизни таких гранул (от образования до растворения) в среднем составляет ~ 1 ч. Этот интересный результат свидетельствует о колебательном характере развития процесса.

Применительно к исследованию образования 2223/Ag-лент наряду с методами рентгеновской дифракции были развиты методы дифракции нейтронов,^{26, 196, 221–226} в том числе высокотемпературные методы *in situ*.^{221, 223, 224} Метод нейтронной дифракции более чувствителен к легким элементам (таким как Ca, Cu и O), чем метод рентгеновской дифракции. Кроме того, как отмечено в работах^{223, 224}, при использовании нейтронной дифракции интенсивность дифракционных пиков прямо пропорциональна массовому содержанию каждой фазы, что позволяет при анализе учитывать рефлексы всех присутствующих фаз. Это дает возможность проводить строго количественное определение фаз и проследить за эволюцией их большого числа одновременно (до семи фаз), что важно при изучении такой сложной системы, как Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O. Метод нейтронной дифракции позволяет также оценить общее содержание кристаллических фаз и динамику их образования в процессе синтеза. Немонотонный характер динамики образования кристаллических фаз в процессе синтеза 2223/Ag-лент^{223, 224} свидетельствует о том, что этот процесс сопровождается частичным плавлением и рекристаллизацией.

Еще одну возможность исследования закономерностей образования фазы 2223 и динамики изменений ее микроstructures дают методы электронной микроскопии, позволяющие исследовать морфологию и структуру образцов, получать информацию о распределении в образце различных фаз и о локальном взаимодействии между ними. Разработана методика, позволяющая визуализировать картину микроструктурных трансформаций в лентах в процессе синтеза 2223 (правда, для этого пришлось частично удалить Ag-оболочку).²²⁷ Авторы этого исследования наблюдали *in situ* изменения морфологии поверхности, образование и распространение жидкой фазы и т.д., используя метод растровой электронной микроскопии.

Наиболее распространенным способом электронно-микроскопических исследований является изучение образцов после их охлаждения на определенном этапе процесса. С помощью совмещения методов растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было исследовано влияние режимов синтеза при различных температурах и парциальных давлениях кислорода на состав и микроструктуру лент.^{192, 228–230} Авторы ряда работ (см., например,^{231–234}) с помощью такой техники исследовали образование и состав фаз, а также их эволюцию во времени. Особое внимание уделялось образованию, развитию и составу жидкой фазы. Выяснилось, что жидкая фаза обогащена атомами свинца и кальция,^{134, 233} содержание которых зависит от расположения жидкости среди твердых фаз.¹³⁴ Общее количество жидкости вначале увеличивается, затем постепенно уменьшается.^{231, 233} Жидкость образуется до появления фазы 2223, и проходит некоторый индукционный период, прежде чем эта фаза начнет формироваться.²³⁵

Для изучения отдельных гранул привлекались высоко-разрешающие методы просвечивающей электронной микроскопии.^{134, 204, 235} С помощью этих методов возможно исследование структурных параметров гранул 2223, их морфологии, размеров, угловых границ и т.п.^{166, 176, 203, 236} В частности, показано, что на границе раздела 2212 и закаленной жидкости присутствует тонкий слой фазы 2201, образовавшийся из жидкости.¹³⁴

Заклячая этот раздел, отметим, что наиболее полное представление о фазовых и структурных превращениях, происходящих при синтезе 2223, может быть получено с использованием всего арсенала рассмотренных методов. В то же время приходится констатировать, что даже наиболее информативные методы исследования, такие как рентгеновская дифракция с синхотронным излучением и нейтронная дифракция *in situ*, пока не могут дать полной картины реакционного процесса.

2. Эволюция фазового состава

Для установления кинетических характеристик и объяснения механизмов образования фазы 2223 необходимы сведения о качественном и количественном изменении составов реагентов в ходе синтеза. Рассмотрим закономерности эволюции фазового состава при синтезе 2223, имея в виду, что такие детали процесса, как конкретный тип щелочноземельных купратов ((Sr,Ca)CuO₂, (Sr,Ca)₂CuO₃, (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁) и количественные соотношения фаз, зависят от исходного состава реагентов, парциального давления кислорода и т.д.^{33, 134, 233, 234}

Изменение относительных содержаний фаз 2212, 2223, (Ca,Sr)₂PbO₄ и (Ca,Sr)₂CuO₃, определенных с помощью метода рентгеновской дифракции с синхотронным излучением в работе²¹⁶ при исследовании *in situ* синтеза 2223/Ag-лент, иллюстрирует рис. 6. Авторы отметили, что на стадии подъема температуры начинают уменьшаться рефлексы от (Ca,Sr)₂PbO₄ и при $820 \pm 5^\circ\text{C}$ они исчезают. В более ранней работе²³⁷ с помощью рентгеноспектального микроанализа найдено, что образованию 2223 предшествует обогащение фазы 2212 свинцом и кальцием — продуктами разложения таких фаз, как (Ca,Sr)₂PbO₄. Этим, по всей видимости, объясняется уменьшение содержания и исчезновение фазы (Ca,Sr)₂PbO₄, отраженное на рис. 6. Купрат (Ca,Sr)₂CuO₃ начинают регистрировать примерно при таких же температурах. Его появление авторы статьи²¹⁶ связали с частичным перитектическим распадом 2212 на жидкость и (Ca,Sr)₂CuO₃. Концентрация (Ca,Sr)₂CuO₃ быстро возрастает, достигает максимума при температуре начала образования 2223, затем медленно снижается. При этом также уменьшается

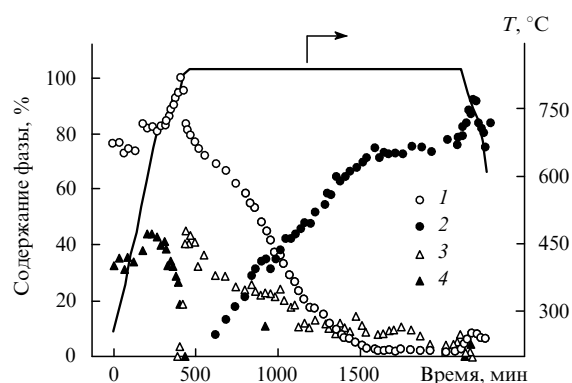


Рис. 6. Зависимости относительных содержаний реагирующих фаз от времени синтеза 2223/Ag-лент.²¹⁶ Номинальный состав композиции — Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}.Cu_{3.2}O_{10+δ}, синтез на воздухе при 835°C. Фазы: 1 — 2212, 2 — 2223, 3 — (Ca,Sr)₂CuO₃, 4 — (Ca,Sr)₂PbO₄; сплошная линия отражает изменение температуры во времени.

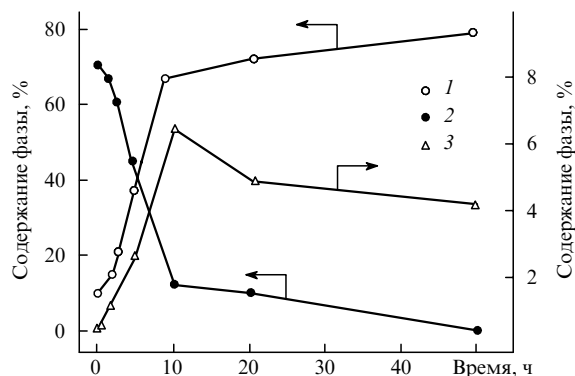


Рис. 7. Зависимости содержаний фаз 2223 (1), 2212 (2) и закаленной жидкой фазы (3) от времени синтеза при 840°C в потоке 8.5% O₂ (остальное N₂).²³¹

концентрация 2212. Закономерности эволюции этих фаз указывают на участие 2212 и щелочноземельных купратов в процессе образования 2223.

Однако остается неясной роль жидкой фазы. Проследить за ее эволюцией можно с помощью метода растровой электронной микроскопии, оценивая по цветовому контрасту на электронных микрофотографиях площади, занимаемые разными фазами, в том числе жидкой. Изменения содержаний 2212, 2223 и жидкой фазы, оцененные в работе²³¹ по электронным микрофотографиям образцов, закаленных от 840°C в разное время синтеза, иллюстрирует рис. 7. На этом рисунке можно выделить два временных отрезка. На первом (0–10 ч) доли 2223 и жидкой фазы быстро увеличиваются, а доля 2212 быстро уменьшается. На втором отрезке (10–50 ч) изменения более плавные. Что касается эволюции жидкой фазы, то ее содержание на первом этапе растет, достигает максимума, затем постепенно падает. Количество жидкой фазы, по оценкам авторов работы²³¹, заметно меньше, чем можно было ожидать по разложившейся части фазы 2212, что свидетельствует о расходовании жидкой фазы и ее участии наряду с 2212 и щелочноземельными купратами в образовании 2223.

IV. Механизмы и кинетика образования фазы 2223

1. Модели образования фазы 2223

Предложено множество моделей для объяснения механизмов фазообразования 2223. В качестве примера многообразия подходов к описанию механизмов образования этой фазы можно привести названия некоторых моделей, рассмотренных в обзоре²³⁸: диспропорционирование фазы 2212; процесс растворения–осаждения; миграция подвижных жидких капель; перитектическое превращение; диффузия и внедрение катионов; синтез с помощью жидкости; льюисовское кислотно-основное равновесие. Этот список можно было бы продолжить.

Можно назвать следующие причины такого многообразия моделей:

- многомерность и исключительная сложность фазовой диаграммы системы Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O;
- одни и те же экспериментальные факты могут интерпретироваться с разных позиций;

— достаточно трудно проследить за эволюцией фазового состава непосредственно в процессе синтеза, и, что наиболее существенно, неясен состав жидкости, сопровождающей образование фазы 2223.

Естественно, различные модели образования фазы 2223 приводят к разным выводам, которые нельзя абсолютизировать и принимать как неоспоримые истины. В то же время различные модели могут не исключать, а дополнять друг друга, описывая разные явления, и в этом смысле они оправданы. Действительно, модели образования фазы 2223, различаясь между собой, освещают разные стороны сложного процесса и в основном сводятся к следующему.

1. Фаза 2223 образуется совместно с фазой 2201 в результате диспропорционирования другой, родственной ей, сверхпроводящей фазы 2212.^{113, 114, 239–244}

2. Фаза 2223 образуется за счет трансформации кристаллов 2212 в 2223 путем интеркаляции дополнительных слоев атомов Ca и CuO₂ в структуру фазы 2212.^{115, 174, 211, 212, 245–252}

3. По мнению большинства исследователей (см.^{36, 69, 116–120, 204, 223–225, 237, 253–289}), синтез фазы 2223 протекает с участием жидкой фазы, образующейся в небольших количествах при термообработке. Предлагаемые при этом модели различаются в деталях, но общим для них является решающая роль микроколичеств жидкой фазы.

4. Авторы некоторых работ (см.^{17, 216, 231, 276, 282, 283, 290–327}) судили о механизмах формирования кристаллической фазы 2223 на основании анализа кинетики ее образования и сравнения результатов обработки данных с теоретическими моделями. Такое сопоставление позволяет, в частности, предположить макромеханизм, отражающий стадии, лимитирующие скорость процесса в целом (диффузия реагентов, поверхностные акты зарождения и роста кристаллитов и т.д.).

Перечисленные подходы в равной степени допустимы, однако каждый из них отражает какую-то одну сторону сложного процесса, выдвигая на первый план либо химические превращения (реакцию диспропорционирования), либо структурные изменения (интеркаляцию дополнительных слоев в кристаллическую решетку), либо феноменологию процесса (зарождение и рост из жидкой фазы) и его макрокинетическую (лимитирующие стадии). Такая ситуация объясняется не только индивидуальными подходами различных авторов, но и, прежде всего, многогранностью самого процесса. Строго говоря, при рассмотрении механизмов синтеза фазы 2223 следует иметь в виду, что ее образование — многостадийный процесс, включающий ряд явлений разной природы — кристаллизацию, диффузию реагентов, химические реакции. Для наиболее полного и адекватного описания синтеза необходимо рассматривать механизмы всех этих явлений. Отметим, что, по данным исследований^{15, 225, 288} для разных вариантов синтеза (в объемных образцах или лентах, со свинцом или без него, на воздухе или при пониженных парциальных давлениях кислорода) механизмы образования фазы 2223 принципиально не различаются, меняются лишь кинетика и диапазоны стабильности фаз.^{47, 281}

2. Механизмы формирования кристаллической фазы 2223

Рассматриваемый нами процесс образования фазы 2223 включает стадию, связанную с разрушением кристаллических решеток исходных веществ и образованием кристаллической решетки фазы 2223. Как происходит трансформация

исходных веществ в кристаллическую фазу 2223 — центральный вопрос, diskutiruemый в литературе, посвященной механизмам образования фазы 2223. Единого ответа на него нет. Тем не менее, несмотря на разнообразие стартовых условий и условий синтеза, исследователи единодушны в том, что образование фазы 2223 протекает с участием промежуточной фазы 2212. Это подтверждено множеством наблюдений. Следовательно, для понимания механизмов образования фазы 2223 важно выяснить, каким образом осуществляется переход 2212 → 2223. Формально для такой трансформации требуется лишь внедрение в структуру 2212 дополнительных слоев атомов Са и CuO_2 .

В большинстве случаев образованию 2223 предшествует появление промежуточной жидкой фазы, сопровождающей и ускоряющей синтез 2223.

Эти факты послужили основой для разработки двух главных моделей механизмов формирования кристаллической фазы 2223: механизма интеркаляции дополнительных слоев и механизма растворения — кристаллизации, или в более широком смысле — механизма зарождения и роста.³²⁸ Обе модели имеют свои обоснования, и до сих пор ведется дискуссия, какая из них более корректна.

Основанием для модели интеркаляции являются обнаруженные с помощью метода высокоразрешающей электронной микроскопии отдельные монослои 2223 внутри матрицы 2212, иногда незавершенные.²⁴⁶ Эти слои могут даже образовывать довольно упорядоченные структуры промежуточного типа (4435).¹⁷⁴ Предполагается, что такие структуры формируются вследствие интеркаляции слоев атомов Са и CuO_2 за счет одномерной диффузии атомов кальция и меди вдоль краевых дислокаций.^{248, 249, 329} Такие дислокации действительно обнаружены, но их число ограничено. Это дает основание предположить, что интеркаляция — быстрый процесс.^{204, 246, 301, 306} Модель интеркаляции имеет довольно много сторонников.^{174, 210–212, 245–252, 275, 329, 330}

В соответствии с моделью, в основе которой лежит механизм растворения — кристаллизации, предполагается наличие жидкой фазы, предшествующей формированию 2223. Выказано много аргументов в пользу такого механизма. Так, в работе²⁶⁷ зафиксированы капли, которые в результате миграции по поверхности гранул 2212 или 2223 оставляли за собой эпитаксиальные слои фазы 2223 в виде ступеней. Тщательные исследования изменения морфологии поверхности конкретных мест керамики и эволюции их химического состава показали,²³⁷ что при синтезе фазы 2223 вначале увеличивается содержание свинца и кальция в фазе 2212, которая постепенно разлагается с образованием некоторого количества жидкой фазы, и рядом с уменьшающимися гранулами 2212 растут гранулы 2223. С учетом этих фактов авторы пришли к выводу, что образование фазы 2223 протекает по механизму растворения — кристаллизации. Убедительное подтверждение реализации данной модели получено с помощью метода высокотемпературной нейтронной дифракции при исследовании *in situ* образования 2223 в лентах.^{223, 224} Установлено, что непосредственно перед появлением 2223 имеет место некоторое уменьшение общего содержания кристаллических фаз, а затем его увеличение, что свидетельствует о протекании процессов плавления и рекристаллизации. Такой механизм подтвержден в очень многих работах (см., например,^{70, 217, 218, 331, 332}).

Некоторые исследователи (см. ^{212, 301, 307, 317, 318, 333–337}) считают, что реализуются оба механизма. В зависимости от условий механизмы могут действовать одновременно либо конкурировать друг с другом, или один из них может полно-

стью доминировать. Вероятнее всего, оба механизма могут реализоваться на ранних стадиях синтеза. Как считают авторы работы²¹², в условиях, когда жидкость отсутствует или ее очень мало, реализуется механизм интеркаляции, с увеличением количества жидкости начинает действовать механизм растворения — кристаллизации (зарождения и роста).

Однако следует отметить, что гетеросростки 2212 и 2223 могут образоваться не только за счет интеркаляции слоев атомов кальция и CuO_2 в кристаллическую решетку 2212, но и по другой причине — вследствие образования монослоев 2212 в 2223 на ранних стадиях роста из жидкой фазы. Это показано в работе³³⁸ при исследовании *in situ* синтеза (Bi,Pb)2223/Ag-лент и эволюции анизотропных напряжений в кристаллических решетках 2212 и 2223 с помощью метода высокотемпературной рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Авторы нашли, что напряжения, вызываемые кристаллическими дефектами, больше в кристаллитах 2223, чем в 2212. В ходе синтеза эти напряжения уменьшаются для 2223, а для 2212 практически не меняются. Если бы происходила интеркаляция в фазу 2212, то за счет повышения в ней дефектности данный параметр должен был увеличиться. Поскольку этого не наблюдается, был сделан вывод, что в действительности образуются не прослойки 2223 в 2212, а наоборот — прослойки 2212 в 2223 во время зарождения и роста фазы 2223. Таким образом, главный аргумент в пользу интеркаляционного механизма становится менее убедительным. По-видимому, при используемых режимах синтеза (обычно процесс протекает с участием жидкости) кристаллическая фаза 2223 преимущественно формируется по механизму растворения — кристаллизации (зарождения и роста). В настоящее время такая модель наиболее популярна.²³²

3. Кинетика и лимитирующие стадии образования фазы 2223 (макромеханизм)

Многие исследователи, анализировавшие кинетику образования фазы 2223, пришли к выводу, что этот процесс протекает по механизму зарождения и роста. Из различных моделей, разработанных для описания кинетики превращений в гетерогенных системах,^{339–342} большинство авторов (см. ^{231, 290–321}) выбрали модель Аврами³⁴³ как наиболее соответствующую их экспериментальным данным. Эта модель описывает образование и рост зародышей новой фазы для изотермических процессов кристаллизации и фазовых превращений в сплавах. Следует сразу же оговориться, что модель Аврами дает существенно упрощенную картину реальных процессов.^{344, 345} В работе²³¹ справедливо отмечено, что уравнение Аврами выведено для простых твердофазных реакций, а рассматриваемый процесс включает серию реакций, да еще с участием жидкой фазы. Поэтому информацию, полученную из кинетических данных, следует считать скорее качественной, чем строго количественной.

Уравнение Аврами имеет вид

$$V(t) = 1 - \exp(-kt^n),$$

где V — мольная доля новой фазы, образовавшейся за время t ; k — константа скорости процесса при данных условиях; n — показатель, иногда интерпретируемый как реакционный порядок процесса.

Считается, что численное значение n определяется природой и особенностями происходящих превращений: по величине n можно судить о геометрии («мерности») фронта роста

зародышей и кристаллитов, о лимитирующих стадиях процесса и т.д. Для этого численные значения n , определяемые из зависимостей $\ln[-\ln(1-V)]$ от $\ln t$, сравнивают с расчетными значениями n , соответствующими различным типам лимитирующих стадий процесса и геометриям зарождения и роста кристаллитов.

Анализируя кинетику образования фазы 2223, большинство исследователей (см.^{45, 291–298, 306, 311, 313, 325}) пришли к выводу, что в этом процессе имеет место двумерный рост кристаллитов, скорость которого контролируется диффузией.

Вместе с тем приходится констатировать большой разброс найденных значений n : от 0.2 (см.^{305, 316}) до 2.28 (см.³¹¹). Важно заметить, что значения n при всех прочих равных условиях зависят от методов синтеза,^{307, 309} температуры процесса,^{276, 291, 299, 301, 304, 305, 314} используемых номинальных составов,²⁹⁹ предварительной термообработки предшественников,³¹⁷ содержаний свинца³²⁷ и т.д.

Значения n меняются как при варьировании условий синтеза, так и в одинаковых условиях синтеза, но в разные периоды времени. Изменение со временем скорости образования фазы 2223 и величины n , по-видимому, — следствие эволюции макромеханизмов, например, в результате смены «мерности» роста кристаллитов или изменения в ходе процесса лимитирующей стадии. В некоторых работах (см., например,^{276, 292, 293, 297}) это обстоятельство не учитывалось, и авторы получали некий усредненный результат. Явное изменение реакционного порядка в ходе образования 2223 отмечено в исследованиях^{290, 299, 306, 307, 310, 313}.

Величина n за время синтеза меняется следующим образом: сначала значение n невелико, затем существенно возрастает и, наконец, вновь уменьшается. Начальный период, соответствующий индукционному, продолжительность которого зависит от используемых температуры и парциального давления кислорода,^{74, 229, 235, 292, 313, 346, 347} связан с зарождением фазы 2223. При этом $n = 0.3–0.4$ (см.³¹⁷). Затем процесс ускоряется, и n , по разным данным (см.^{299, 306, 313, 317}), принимает значения в интервале от 1 до 2. В этот период происходит двумерное разрастание ранее образовавшихся зародышей с контролем скорости процесса диффузией. В последующий период n уменьшается в среднем до 0.5.^{313, 314} Уменьшение значения n и замедление скорости образования фазы 2223 авторы публикаций^{299, 306, 313, 314} связали с торможением двумерного роста по мере столкновения друг с другом разрастающихся пластинчатых гранул и их утолщением с замедленным образованием новых зародышей.

Следует иметь в виду, что на практике возможен вариант, когда анализируется кинетика в период протекания процесса в смешанном (или переходном) режиме.²⁹⁹ В этом случае экспериментальные значения n не будут строго соответствовать вычисленным и могут в определенных пределах принимать разные значения в зависимости от вкладов факторов, одновременно контролирующих процесс в целом.

Другая кинетическая характеристика — кажущаяся энергия активации процесса образования 2223 — рассмотрена в работах^{291–293, 297, 299, 305, 314, 348, 349}. Она связана с константой скорости процесса k (определяемой из приведенных выше соотношений) уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Для такого сложного процесса, как образование фазы 2223, величина E является функцией многих параметров и представляет собой только кажущуюся энергию активации. В зависимости от экспериментальных условий она меняется в широких пределах (от 460 (см.²⁹²) до 2900 кДж·моль^{−1} (см.²⁹⁷)), и ее численные значения представляют интерес лишь в качестве сравнительных характеристик. Показательны в этом отношении значения E при разных температурах, найденные в работах^{292, 293, 297, 305, 314}. В диапазоне пониженных температур до появления жидкой фазы кажущаяся энергия активации велика и составляет, по данным разных исследователей (см.^{292, 293, 297, 305}), величину в пределах 1500–2900 кДж·моль^{−1}. В этом случае скорость процесса, по мнению авторов статей^{101, 102}, лимитируется твердотельными реакциями. При более высоких температурах с появлением жидкой фазы кажущаяся энергия активации заметно уменьшается и составляет от 460 до 1000 кДж·моль^{−1} (см.^{292, 293, 297, 305}). Это дает основание предполагать постепенный переход от кинетического режима к диффузионному. Вместе с тем в работах^{292, 297} отмечено, что и после начала плавления значения кажущихся энергий активации слишком велики для чисто диффузионного режима. По-видимому, в действительности процесс проходит в смешанном режиме и, по мнению авторов публикации²⁹², включает в себя серии химических реакций и диффузионных стадий. Высокую чувствительность кинетики процесса к температуре можно объяснить довольно высокими значениями кажущихся энергий активации образования фазы 2223.²⁹⁷

Результаты исследования влияния различных факторов на величину кажущейся энергии активации образования 2223 (см.³⁴⁹) позволяют понять, почему столь велик разброс данных различных авторов. Оказалось, например, что очень важны стартовые условия процесса. Было выявлено следующее:

- варьирование номинального состава даже в узких пределах приводит к сильному изменению энергии активации;

- величина E зависит от среднего размера зерна предшественника;

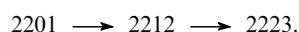
- уменьшение скорости нагрева, более продолжительное время и более высокие температуры отжига предшественника приводят к уменьшению значения E .

Интересно, что конкурирующие реакции образования несверхпроводящих щелочноземельных купратов имеют более низкие значения кажущихся энергий активации,^{74, 324} и следовательно, сопутствующие несверхпроводящие фазы образуются легче, чем 2223.

4. Реакционный механизм образования фазы 2223

Пожалуй, наиболее дискуссионными остаются вопросы о том, какие химические реакции и в какой последовательности приводят к образованию фазы 2223, а также, — каким образом промежуточная жидкая фаза способствует образованию фазы 2223, — да и сама природа этой жидкой фазы до конца не ясна.

Общая закономерность реакционного процесса заключается в формировании всех трех сверхпроводящих фаз, образующихся по мере повышения температуры в последовательности

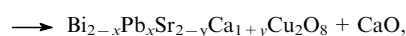
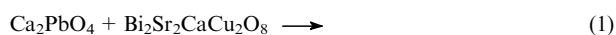


Эти фазы практически всегда в больших или меньших количествах сосуществуют при синтезе 2223

(см. 128, 266, 273, 306, 325, 350, 351). Напомним, что наряду со сверхпроводящими образуются несверхпроводящие вторичные фазы, такие как $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{PbO}_4$, $\text{Pb}_3\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ (3321), $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$, $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O}$, CuO и др. Их содержание зависит от начальных условий и режима синтеза.^{74, 215, 328} Естественно, с учетом такого многообразия соединений предполагается протекание ряда параллельных и последовательных реакций при формировании фазы 2223.

Попытки раскрыть механизм образования фазы 2223 предпринимались неоднократно, и в литературе высказывались различные суждения на этот счет. Рассмотрим некоторые предлагавшиеся схемы реакций. Так, авторы работы¹¹³ предположили, что фаза 2223 (без свинца) образуется совместно с фазой 2201 за счет диспропорционирования фазы 2212. Более развернутая схема предложена в статье¹¹⁴ для процесса с участием свинца. Считается, что в этом случае фаза 2201, появившаяся в результате диспропорционирования 2212, реагирует с расплавом $\text{Pb} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ с образованием нового расплава $\text{Pb} - \text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$, из него формируется фаза 2212, которая вновь диспропорционирует. Авторы работы³⁵² наблюдали появление фазы 2223 при температуре, близкой к температуре плавления фазы 2212 состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, которая, по их мнению, претерпевает перитектический распад с образованием жидкости и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Более сложная схема реакций рассмотрена в работе²⁷². Предположено, что Ca_2PbO_4 с повышением температуры инконгруэнтно плавится с выделением CaO ; жидкость реагирует с CuO , CaO и фазой 2212 с образованием жидкости нового состава, из которой осаждается фаза 2201, реагирующая затем с находящимися в жидком растворе ионами Ca^{2+} и Cu^{2+} теперь уже с образованием фазы 2223. Сразу же оговоримся, что один из аргументов против такой схемы заключается в том, что плюмбат кальция стабилен до температур, значительно превышающих температуру синтеза фазы 2223,²³⁷ а разложение Ca_2PbO_4 может быть следствием его высокой реакционной способности. Действительно, авторы работы²⁷⁰ показали, что Ca_2PbO_4 охотно реагирует с фазой 2201, причем в результате этой реакции при 825°C появляется жидкость, которая, по их мнению, взаимодействует с 2212 и формирует фазу 2223.

Дальнейшие интенсивные исследования эволюции фазового и химического состава выявили ряд важных деталей реакционного процесса. В серии работ Гривела с соавт.^{36, 237, 277, 288, 308} показано, что образованию 2223 предшествуют взаимодействия Pb -содержащих вторичных соединений с фазой 2212, приводящие к обогащению последней свинцом и кальцием (в системе без свинца — только кальцием). Упрощенно такие взаимодействия можно описать следующими реакциями:



Такая трансформация фазы 2212, подтвержденная также работами^{33, 216, 223}, является своего рода подготовительным этапом, облегчающим последующее образование фазы 2223 вследствие более низких стабильности и температуры инконгруэнтного плавления фазы $(\text{Bi}, \text{Pb})2212$ по сравнению с $\text{Bi}2212$ идеальной стехиометрии^{44, 144, 277, 353} (см. рис. 4, 5).

В соответствии со схемой, предложенной в работах^{36, 237} и поддержанной в ряде других исследований (см.^{216, 218, 233, 328}), следующим этапом является частичное разложение фазы $(\text{Bi}, \text{Pb})2212$ с образованием жидкой фазы и

щелочноземельных купратов, химический состав которых зависит от технологических условий.^{144, 218} На заключительном этапе в образовавшейся жидкой фазе, обогащенной свинцом и висмутом, вновь растворяются щелочноземельные купраты, и как только состав жидкости достигнет соответствующей стехиометрии, в ней зарождается и начинает расти фаза 2223.

Однако предложенная схема не дает ответа на главный вопрос — каков реакционный маршрут заключительного этапа взаимодействия жидкости с купратами, т.е. не ясно, какая реакция (или реакции) ответственна непосредственно за образование фазы 2223.

И это не удивительно, поскольку детали процесса, такие как состав жидкости и изменения ее состава в ходе синтеза, «остаются за кадром» даже при применении современных методов исследования *in situ* с использованием синхротронного излучения. К тому же жидкости, появляющиеся при формировании фазы 2223, могут быть различных типов.^{78, 354} В локально неомогенных смесях образуются переходные жидкости разного состава. Если кинетика формирования твердой фазы замедлена, до ее появления образуется метастабильная жидкая фаза с более низкой температурой плавления и иным составом, чем равновесная жидкая фаза. К этому следует добавить, что химический состав жидкости приходится определять по составу затвердевшего расплава, причем следует учесть погрешности, которые возникнут вследствие возможного изменения состава в процессе охлаждения. Все это свидетельствует о том, что жидкость — наиболее «неопределенное звено» в ряду реагентов, участвующих в образовании фазы 2223. Это сильно усложняет выяснение реакционного механизма, тем не менее попытаемся на основе анализа литературных источников разобраться в нем.

Чтобы представить корректную картину возможных реакций образования фазы 2223 с участием жидкости, примем во внимание следующие экспериментальные факты, установленные в разных работах.

1. Результаты количественного определения химического состава жидкости после закалки образцов, полученных при синтезе фазы 2223, характеризуются значительным разбросом. По данным разных авторов (см.^{28, 44, 233, 235, 286, 292, 344}), элементный состав затвердевших жидкостей — $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Sr}_c\text{Ca}_d\text{Cu}_n$ ($a = 1.3 - 2.7$, $b = 0.4 - 1.7$, $c = 0.5 - 2.0$, $d = 0.4 - 2.3$). В ряде работ (см.^{246, 313, 355}) сообщалось, что при охлаждении образцов жидкость кристаллизуется в виде фазы 2201, в которой значительная часть атомов стронция замещена кальцием. Определяемые составы закаленных жидкостей близки к составам модификации фазы 2201, а именно свинец- и кальций-содержащим фазам Раво, общая формула которых $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2.2+x}\text{Sr}_{1.8-x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_{1+z}\text{O}_z$ ($0 < x < 0.5$).¹³⁴ При инконгруэнтном плавлении образцов $\text{Bi}2212$, $(\text{Bi}, \text{Pb})2212$ и $(\text{Bi}, \text{Pb})2223$ образуются жидкости, фактический состав которых промежуточный между составами фаз 2201 и 2212 и кристаллизующиеся в виде фазы 2201.^{123, 144} В работе¹²³ отмечено, что по составу эти жидкости очень близки к составам твердых растворов 2201, образующих жидкую фазу в равновесии с 2212 и 2223 в системе $\text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$.¹³⁵ Все это, на наш взгляд, дает основание рассматривать обогащенную кальцием фазу 2201 в качестве основного компонента раствора в расплаве, составляющего жидкую фазу.

2. В работе⁴⁴ зафиксированы две температурные области образования жидкой фазы при синтезе 2223: в менее высоко-

температурной области жидкость формируется за счет взаимодействия Ca_2PbO_4 и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ с образованием Са-содержащих твердых растворов 2201 (см.^{33, 270}) и их дальнейшего плавления, а в более высокотемпературной области — за счет частичного инконгруэнтного плавления 2212 (см.^{44, 144–147}).

3. Температуры плавления твердых растворов 2201 и 2212 зависят от содержания в них свинца и кальция и заметно снижаются при больших содержаниях этих элементов (особенно при их совместном предельном содержании¹⁴⁴). Для нашего рассмотрения наиболее важным моментом является снижение температуры плавления с увеличением содержания кальция в твердых растворах $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (см.^{144, 150–153}) и $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ (см.^{137, 138}) (по данным работы¹³⁸), в случае 2201 температура плавления на воздухе снижается с 910°C для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ до 820°C для состава $\text{Bi}_2\text{SrCaCuO}_{6+\delta}$ (см. рис. 3).

4. Как отмечено выше, образованию 2223 предшествует обогащение промежуточной фазы 2212 свинцом и кальцием. По данным рентгеноспектрального микроанализа, отношение Са : Sr в 2212 непосредственно перед образованием фазы 2223 может достигать значения в интервале 0.7–0.8,^{134, 233} что заметно превышает 0.5 — значение этого отношения для фазы 2212 идеальной стехиометрии. Для жидкой фазы это отношение еще больше, причем с учетом неоднородности смеси оно зависит от местоположения жидкости.^{134, 233} В образующейся фазе 2223 отношение Са : Sr обычно не превышает идеального для этой фазы значения, равного единице, т.е. Са : Sr ≤ 1 .^{270, 356}

По мере образования 2223 среднее содержание кальция в фазе 2212 постепенно уменьшается,^{33, 134, 216} что может быть обусловлено следующими причинами:

- обогащенные кальцием гранулы 2212 рано разлагаются;

- в результате реакций образуются новые гранулы 2212 с меньшим содержанием кальция вследствие «потребления» этого элемента фазой 2223.

Одновременно уменьшается содержание кальция в купратах $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ и $(\text{Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (особенно в последнем, что свидетельствует либо о более быстрой диффузии кальция из купрата, либо о более быстром растворении гранул $(\text{Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с большим содержанием кальция¹³⁴).

5. При синтезе 2223 жидкая фаза образуется преимущественно вследствие инконгруэнтного плавления 2212.²³¹ Однако объем жидкой фазы оказывается значительно меньшим, чем можно было ожидать, учитывая разложившуюся за определенное время часть фазы 2212.²³¹ Это свидетельствует о том, что жидкость расходуется в процессе образования 2223, т.е. сама жидкость является одним из реагентов, а не просто средой, в которой растворяются кальций и медь и переносятся в зону осаждения.

6. В соответствии с наблюдениями микроструктуры с помощью метода растровой электронной микроскопии, фаза 2223 формируется преимущественно на границе раздела жидкость/2212 и реакция распространяется в направлении жидкости.²³¹ Исследования с помощью метода высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что после закалки образцов области фаз 2212 и 2223 разделены тонким слоем фазы 2201.²⁴¹

7. По данным работы¹⁴⁴, при инконгруэнтном плавлении фазы 2212 равновесным продуктом первой перитектической реакции является купрат $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, а в неравновесных условиях дополнительно образуются либо $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, либо $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Эти же купраты являются продук-

тами реакций при синтезе фазы 2223,^{74, 216, 220, 223, 357} причем, по данным работы²³³, они одновременно и образуются, и разлагаются при формировании 2223. Такие же процессы (образование и разложение) характерны и для фазы 2212. Авторы работы²²⁰, исследуя *in situ* методом трехмерной РД-микроскопии (см. раздел III.1) поведение микрогранул при синтезе 2223, показали, что трансформация 2212 в 2223 — динамический процесс, во время которого отдельные микрогранулы 2212 образуются, распадаются и вновь возникают в ходе синтеза 2223. Это подтверждается и результатами работы³⁵⁸, авторы которой при изучении формирования фазы 2223 наряду с разложением фазы 2212 наблюдали явные признаки ее локального образования по соседству со щелочноземельными купратами. Разложение и образование фазы 2212 и аналогичное поведение щелочноземельных купратов могут быть следствием обратимости реакций и/или результатом нескольких одновременно протекающих конкурирующих реакций и свидетельствуют о колебательном (циклическом) характере процесса.

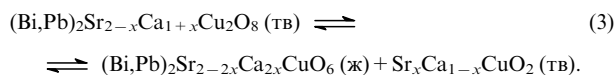
8. Исследование эволюции фазового состава с помощью метода рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения *in situ* при синтезе 2223/Ag-лент показали, что с увеличением количества фазы 2223 уменьшается содержание фазы 2212 и почти так же уменьшается количество купратов. Это свидетельствует о том, что 2212 и купраты — главные участники реакций образования фазы 2223.²¹⁶ Однако реакционный процесс более сложен, чем прямое взаимодействие 2212 с купратами (см., например, работу³⁵⁹). Основываясь на результатах исследования методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения эволюции фазового состава при циклировании температуры, авторы работ^{218, 315} пришли к выводу, что при образовании фазы 2223 одновременно протекают процессы, по крайней мере, двух типов:

- быстрая обратимая реакция между фазой 2212, с одной стороны, и жидкостью и щелочноземельным купратом — с другой;

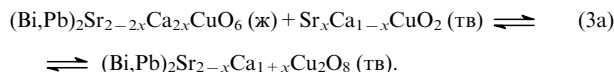
- медленная реакция образования фазы 2223, реагенты для которой поставляются из 2212, жидкости и щелочноземельных купратов.

Этот вывод находит наглядное подтверждение при анализе процесса перитектического разложения обогащенных кальцием кристаллов 2212.^{360, 361} Наблюдения *in situ* с помощью высокотемпературного оптического микроскопа показали, что при их инконгруэнтном плавлении вначале выделяются нитевидные кристаллы $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ (быстрая реакция), а спустя несколько часов медленно формируются кристаллы фазы 2223.^{360, 361}

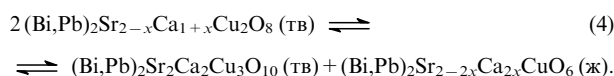
С учетом совокупности приведенных выше фактов можно предположить следующую упрощенную картину завершающих стадий реакционного процесса. Образованию фазы 2223 предшествует появление твердых растворов 2201 и 2212, обогащенных свинцом и кальцием по реакциям типа (1). Жидкость формируется, во-первых, за счет плавления твердых растворов 2201, богатых кальцием и свинцом,^{135, 138, 270} и во-вторых, в результате перитектического распада фазы 2212 на жидкость и щелочноземельные купраты.^{36, 44, 144, 237} Приняв во внимание, что последний процесс является обратимым и протекает быстро,^{218, 315} а также ограничившись (для упрощения рассмотрения) одной купратной фазой $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ и допустив, что жидкость представляет собой расплав фазы 2201, обогащенной кальцием, процесс распада 2212 можно описать следующим уравнением:



Поскольку эта реакция обратима и при соответствующих условиях равновесие может сдвигаться в сторону образования фазы 2212, для удобства изложения запишем уравнение этой реакции в обратном порядке

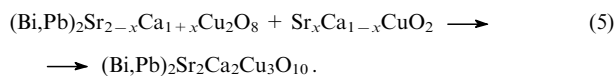


Еще один возможный маршрут перитектического разложения фазы 2212, богатой кальцием, является ее распад на жидкость и фазу 2223, наблюдавшийся в работе³⁵². Полагая, что и в этом случае состав жидкой фазы соответствует принятому ранее, представим эту перитектическую реакцию в следующем виде:

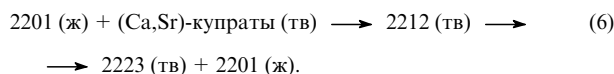


Представляется, что именно эта реакция в конечном итоге приводит к образованию фазы 2223 (по крайней мере, она кажется наиболее вероятной).

Реакция (4) — одна из совместно протекающих реакций. В соответствии с наблюдениями авторов работ^{218, 315, 360, 361}, ее скорость значительно меньше скорости реакции (3), и она является лимитирующей. В целом «брутто-процесс» складывается из реакций (3a) и (4) и записывается следующим образом:



Не исключено, что реакция диспропорционирования может происходить и в самой жидкой фазе в результате диспропорционирования фазы 2212, растворенной в растворе — расплаве. В любом случае происходит постоянное циклическое изменение состава жидкости. Образующаяся при диспропорционировании 2212 дополнительная жидкость растворяет новую порцию купратов и способствует переносу ионов кальция и меди в зону осаждения. В целом процесс образования фазы 2223 может быть представлен следующей упрощенной схемой:



И так цикл за циклом.

Движущей силой реакционного процесса в данном случае является разность химических потенциалов ионов кальция и меди на границах раздела купратов и жидкости. Причем пока через жидкость осуществляется массоперенос, она будет находиться в квазиравновесном (или метастабильном) состоянии. По мере расходования реагентов, в частности из-за постепенного истощения источников кальция и меди, процесс будет замедляться и в конце концов прекратится, когда выравняются химические потенциалы ионов кальция и меди в купратах и жидкости и система достигнет равновесия.

С целью упрощения описания реального процесса образования 2223 мы использовали допущение, что жидкость представляет собой расплав фазы 2201, которая, вероятно, является лишь частью раствора в расплаве. Кроме того, рассматривался только купрат $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, хотя в процессе

могут участвовать также $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ и $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Тем не менее такая модель реакционного процесса полезна: важно, что в ней отражена роль жидкости не только как среды, через которую происходит доставка веществ в зону образования новых порций 2223, но и как активного участника реакций, непрерывно расходуемого и вновь возобновляемого. Такая схема реакционного механизма образования фазы 2223 представлена нами в работе³⁶².

V. Влияние условий фазообразования на транспортные свойства $(\text{Bi,Pb})2223/\text{Ag}$ -лент

Из известных ВТСП сверхпроводник 2223 в виде лент рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных для промышленного применения.²²⁶ Однако требуется решить ряд непростых технологических задач, связанных с отработкой условий получения материала, обладающего хорошо воспроизводимыми характеристиками, среди которых на первом месте стоит высокая токонесущая способность.

Для первичного выбора условий синтеза 2223 чрезвычайно полезна информация о фазовых равновесиях в системе Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O при разных температурах и парциальных давлениях кислорода (см. обзор¹²¹). Однако одних только данных о равновесных состояниях уже сформированных фаз недостаточно. Необходимы сведения об эволюции фаз в процессе получения материала на основе 2223, поскольку особенности фазообразования на разных технологических этапах определяют микроструктуру и сверхпроводящие свойства конечного продукта. Круг вопросов, связанных с влиянием условий изготовления материала на его функциональные свойства, весьма широк. Наша цель — показать, как могут влиять кинетика реакционного процесса и особенности фазообразования на транспортные свойства композитных лент на различных этапах их изготовления.

Отметим, что любая технологическая операция, связанная с получением фазы 2223, начиная от подготовительных процедур и заканчивая охлаждением синтезированного материала, может сильно влиять на сверхпроводящие свойства изделия. Эксперименты по изготовлению 2223/Ag-лент показали, что кинетика образования фазы 2223, микроструктура и транспортные свойства лент сильно зависят от способов и качества подготовки предшественников.^{62–65, 69, 80, 88, 212, 314, 347, 363–369} Одна из причин этого следующая: различные методы приготовления предшественников (твердофазный синтез,^{67, 301, 370} метод золь–гель,^{371, 372} аэрозольный пиролиз,^{89, 373} распылительная сушка,³⁷⁴ криохимическая технология,^{375, 376} химическое соосаждение из растворов^{377, 378} и т.д.) приводят к разному набору и пространственному расположению фаз. Но наряду с тем, что предшественники могут иметь разные фазовые составы, они в зависимости от своей предыстории могут проявлять разную химическую активность. Размер и распределение частиц в предшественнике сильно влияет на его реакционную способность, скорость образования фазы 2223, ее микроструктуру и, в конечном итоге, на свойства лент.^{51, 65, 347, 379–385}

Практика показала, что при переходе от крупнозернистой порошковой смеси к более мелкозернистой транспортные свойства лент могут улучшаться: чем более тонко измельчен предшественник, тем он будет более реакционноспособным благодаря более развитой поверхности, большей площади контактов между веществами и уменьшенным диффузионным путям. В работе³⁸³ с помощью метода дифференциального термического анализа показано, чем меньше размер

частиц исходной смеси для синтеза фазы 2223, тем при более низких температурах начинается ее частичное плавление. При этом, казалось бы, формируются более благоприятные условия для образования фазы 2223. Но не все так просто. Размер частиц предшественника влияет не только на 2223, но также на образование и распределение вторичных фаз и, следовательно, на качество связей между гранулами сверхпроводника, определяющих величину транспортного тока.⁶⁵ Выяснилось, что при использовании слишком мелкого порошка предшественника образование 2223 тормозится, формируется много сопутствующих фаз,³⁸³ которые действуют как помехи для транспортного тока. Считается, что одной из причин такого поведения смеси при слишком тонком измельчении может быть потеря кристалличности (аморфизация) промежуточных фаз, таких как 2212, важных для формирования 2223.^{381, 383} Другая причина связана с тем, что для образования вторичных фаз требуется меньшая энергия активации,^{74, 324} и эти фазы, будучи кинетически более предпочтительными на ранних стадиях синтеза, вероятно, образуют частицы больших размеров, которые тормозят образование фазы 2223.³⁶⁷

Проведенные авторами работы³⁸³ детальные исследования влияния размеров частиц предшественника, полученного методом золь–гель и подвергнутого размолу разной продолжительности, на эволюцию фазового состава, микроструктуру и транспортные свойства 2223/Ag-лент показали, что, во-первых, существуют оптимальные размеры частиц, наиболее благоприятные для образования 2223 с наименьшим количеством примесных фаз и наилучшими транспортными свойствами, во-вторых, с уменьшением размера зерна предшественника понижаются оптимальные температуры изготовления лент. На рис. 8 представлены зависимости плотности критического тока от температуры синтеза лент, для получения которых использованы порошки с разным средним размером частиц (l) предшественника (с разным временем размолу (t)). Видно, что j_c сильно зависит и от размера частиц, и от температуры синтеза. Наибольшей

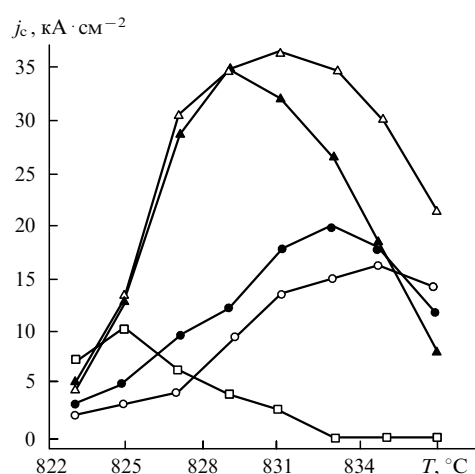


Рис. 8. Зависимости плотности критического тока лент номинального состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.1}\text{O}_x$ от температуры синтеза на воздухе в течение 200 ч для образцов с разным средним размером частиц предшественников.³⁸³

Кривая	1	2	3	4	5
l , мкм	6.5	5.1	3.2	2.5	1.8
t , ч	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0

токонесущей способностью обладают образцы, полученные при температуре 831°C из порошков со средним размером частиц 3–4 мкм. Эти же образцы имеют наименьшее количество примесных фаз и показывают наибольшую устойчивость величины j_c к деградации в магнитном поле. По данным авторов работы³⁸³, если размер частиц предшественника был меньше 2.5 мкм, токонесущая способность лент резко снижалась (см. рис. 8).

Вероятнее всего, конкретные численные значения рассмотренных параметров будут зависеть от способов подготовки предшественников и условий синтеза, но общие закономерности их изменения сохранятся. Вывод о существовании оптимальных размеров частиц предшественника для создания лент с наибольшей токонесущей способностью находит подтверждение в работах^{380, 382}, а о связи оптимальных температур синтеза с размером частиц — в работах^{381, 382}. Недостаточная стандартизация подготовительных процедур может быть одной из причин плохой воспроизводимости свойств 2223/Ag-лент, поэтому необходим соответствующий контроль подготовки предшественников (в том числе гранулометрический).

При производстве лент чрезвычайно важны этапы термообработки. Это касается не только конечной, но и первичной (предварительной) термообработки, на которой происходит основная трансформация фазы 2212 в фазу 2223.⁴⁴ При изучении эволюции фаз на этой стадии авторы статьи³²⁴ отметили сильную пространственную вариацию микроструктуры и фазового состава, вызванную заметной неоднородностью кинетики реакций и предпочтительным образованием фазы 2223 вблизи Ag. В зависимости от условий проведения первичной термообработки сильно варьируются количество и тип несверхпроводящих соединений.²²⁹ По данным работы²³⁰, после этой стадии в лентах остается до 20% несверхпроводящих фаз размером от одного до нескольких микрон. Эти фазы более твердые, чем 2223, что при последующей прокатке вызывает поломку гранул 2223 и разрывы связей между ними.³⁸⁶ Значительная часть возникших при этом дефектов не «залечивается» при последующей термообработке и негативно влияет на свойства лент.²²⁹ Таким образом, уже первая термообработка является ответственным этапом, во многом определяющим конечные свойства лент. Поэтому возникает проблема минимизации количества и размеров частиц примесных фаз путем тщательного выбора условий первичного отжига или его проведения в условиях, изменяющихся по специальной программе.

Основными несверхпроводящими примесями, остающимися в лентах после первичной термообработки, являются $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и CuO .²²⁹ Количество примесей и соотношение между ними зависят от состава предшественников, температуры отжига, частичного давления кислорода и времени термообработки. Системные исследования влияния частичного давления кислорода и температуры отжига на кинетику образования 2223, содержание и размеры примесей, а также микроструктуру колоний гранул 2223 выявили следующее:

- наибольшая скорость образования 2223 и наименьшее общее количество и наименьший размер частиц примесных фаз достигаются при 7.5% O_2 (остальное инертный газ) и 825°C;⁴⁷

- наилучшее структурное упорядочение гранул 2223 и наименьшее количество $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ и CuO наблюдаются при 21% O_2 (остальное инертный газ) и 835°C;^{47, 74, 268, 293}

- наименьшее количество $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ образуется при 4.0% O_2 (остальное инертный газ) и 815°C.⁷⁴

С учетом этих результатов авторы работы²³⁰ предложили и успешно провели первичную термообработку последовательно при указанных выше содержаниях кислорода и температурах без прерывания отжига. Это позволило существенно снизить количество и размер примесных частиц по сравнению с простым отжигом и, как следствие, удалось повысить на 20 % значение плотности критического тока лент.^{228, 230}

Важным технологическим этапом, от условий проведения которого во многом зависят транспортные свойства материала, является заключительная процедура охлаждения. От режима охлаждения зависит конечный набор примесных фаз, количество и тип которых (наряду со степенью структурной упорядоченности гранул, качеством связей между ними и энергией пиннинга) определяют токонесущую способность готового изделия. Практика показала, если использовать не обычное спонтанное охлаждение, а медленное охлаждение,^{52, 94, 96, 102, 387, 388} так называемое ступенчатое (при разных температурах) спекание^{75, 289, 389–397} или низкотемпературный отжиг,^{108, 398–406} то можно повысить плотность критического тока в 1.5–2 раза.³⁹⁸ Принципиальной разницы между этими методиками нет. Их предназначение — обеспечить соответствующую температуру и достаточное время для конверсии вредных примесей в более приемлемые соединения.

В качестве наиболее частых примесей, снижающих сверхпроводящие свойства готовых лент, были зафиксированы включения фаз 2212,^{108, 210, 400, 401, 407} 2201,^{101, 387–396, 408, 409} 3321^{410, 411} (подробнее об этой фазе см.¹²¹). Из этих примесей решающую роль в ограничении межгранульного тока играет фаза 2201.^{101, 396} В небольших количествах она сопровождает процесс образования 2223,^{214, 223} причем ее содержание увеличивается с повышением температуры синтеза.^{256, 289} Но главный источник данной фазы — жидкость, прослойки которой после завершения синтеза 2223 всегда остаются между сверхпроводящими гранулами. Количество остающейся жидкости довольно велико, ее массовая доля, по оценкам работ^{402, 403}, может превышать 9%. При быстром остывании прослойки жидкости превращаются в аморфные образования,^{250, 412–414} либо кристаллизуются в виде 2201.^{75, 214, 217, 246, 289, 313, 355, 392} Аморфная фаза — изолятор, а фаза 2201 стехиометрического состава — полупроводник.⁴⁰⁹ Сегрегируясь на границах гранул 2223, эти фазы блокируют прохождение тока или образуют слабые джозефсоновские связи, существенно уменьшающие j_c . Улучшить ситуацию позволяет превращение фазы 2201 в другие соединения с использованием определенных режимов охлаждения.^{101, 289, 387–396}

Исследования фазового состава, образующегося при разных режимах охлаждения, выявили две температурные области, различающиеся продуктами реакций преобразования жидкой фазы.^{289, 402} Основным результатом отжига при температурах $> 790^\circ\text{C}$ является перевод фазы 2201 в 2212,^{223, 224, 387–389, 391, 393, 394} а при температурах $< 790^\circ\text{C}$ — образование фазы 3321 и уменьшение количества 2212.^{400, 401, 405, 406} Заслуживает внимания тот факт, что при продолжительном (100–1000 ч) низкотемпературном ($< 790^\circ\text{C}$) отжиге увеличивается не только j_c , но и T_c , так как наряду с изменением фазового состава происходит модификация самой фазы 2223: уменьшается содержание свинца, увеличивается параметр решетки c , оптимизируется содержание кислорода и носителей заряда в этой фазе, что и приводит к повышению T_c .^{415, 416} Влияние химического состава и кристаллической структуры висмутсодержащих

ВТСП на величину T_c и другие параметры подробно рассмотрено нами в обзоре¹²¹.

Однако приходится констатировать, что сведения о химических превращениях, происходящих при охлаждении лент, разноречивы даже в пределах одного и того же температурного интервала. В ряде работ (см.^{387, 391, 393, 394}) найдено, что при температурах отжига $> 790^\circ\text{C}$ уменьшение количества фазы 2201 сопровождается одновременным увеличением содержания 2212 и уменьшением содержания 2223. В этих случаях, по-видимому, проявляет себя реакция конпропорционирования (реакция (4), обратное направление), в результате которой фазы 2201 (из жидкости) и 2223 превращаются в 2212. Могут доминировать и другие конкурирующие реакции. Так, наблюдения *in situ* за эволюцией фазового состава при медленном охлаждении показали,^{223, 224} что в начале охлаждения, когда температуры еще достаточно высоки ($> 820^\circ\text{C}$), содержание 2223 продолжало увеличиваться (что, очевидно, свидетельствовало о незаконченности процесса образования этой фазы), но при дальнейшем снижении температуры содержание этой фазы оставалось неизменным. При этом с самого начала охлаждения наблюдались увеличение количества 2212 и уменьшение содержания 2201 и купратов. По-видимому, в данном случае превалировало взаимодействие жидкой фазы с купратами (реакция типа (3а)), приводившее к наблюдавшимся закономерностям. Еще один вариант изменения количества 2223 при медленном охлаждении — сначала увеличение, затем, по мере снижения температуры, уменьшение количества 2223, — наблюдался в работах^{95, 216, 217, 388} (см. рис. 6, часть, относящуюся к снижению температуры), что свидетельствует о смене доминирующей реакции.

Вероятно, подобные расхождения связаны с разным составом реагентов, сформировавшимся до начала охлаждения, поскольку кинетика реакций и их вклад в суммарный реакционный процесс помимо температуры зависят от концентраций реагирующих веществ. Экспериментально установлено, что фазовые трансформации и эффективность низкотемпературного отжига зависят от химического состава исходной смеси,³⁹⁸ от парциального давления кислорода,⁴⁰⁶ от времени основного синтеза³⁹⁹ и, безусловно, от времени самого отжига,^{401, 405} что лишний раз показывает необходимость четкого контроля многочисленных технологических параметров.

В настоящее время продолжается поиск условий, позволяющих максимально повысить сверхпроводящие характеристики (Bi,Pb)2223/Ag-лент.⁴¹⁶ Очевидно, что без учета химических свойств фазы 2223, особенностей ее образования и химического взаимодействия с сопутствующими соединениями трудно рассчитывать на успех в данном направлении. Путь к успеху лежит через исследование и понимание механизмов процессов, составляющих сложную технологию получения изделий из материалов на основе этой фазы.

Литература

1. P.Vase, R.Flükiger, M.Leghissa, B.Glowacki. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, R71 (2000)
2. B.Fischer, S.Kautz, M.Leghissa, H.-W.Neumuller, T.Arndt. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2481 (1999)
3. A.P.Malozemoff, W.Carter, S.Fleshler, L.Fritzemeier, Q.Li, L.Mazur, P.Miles, D.Parker, R.Parrella, E.Podtburg, G.N.Riley Jr., N.Rupich, J.Scudeere, W.Zhang. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2469 (1999)

4. U.Balachandran, M.Lelovic, B.C.Prorok, N.G.Eror, V.Selvamanickam, P.Haldar. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2474 (1999)
5. 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)
6. J.Kase, J.Shimoyama, E.Yanagisawa, S.Kondoh, T.Matsubara, T.Morimoto, M.Suzuki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L277 (1990)
7. Y.Xin, B.Hou, Y.F.Bi, K.N.Cao, Y.Zhang, S.T.Wu, H.K.Ding, G.L.Wang, Q.Liu, Z.H.Han. *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, S332 (2004)
8. T.Masuda, T.Kato, H.Yumura, M.Watanabe, Y.Ashibe, K.Ohkura, C.Suzawa, M.Hirose, S.Isojima, K.Matsuo, S.Honjo, T.Mimura, T.Kuramochi, Y.Takahashi, H.Suzuki, T.Okamoto. *Physica C*, **378–381**, 1174 (2002)
9. T.Nakamura, H.Miyake, Y.Ogama, G.Morita, I.Muta, T.Hoshino. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **16**, 1469 (2006)
10. T.Kurusu, M.Ono, S.Hanai, M.Kyoto, H.Takigami, H.Takano, K.Watanabe, S.Awaji, K.Koyama, G.Nishijima, K.Togano. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **14**, 393 (2004)
11. M.C.Cheng, B.P.Yan, K.H.Lee, Q.Y.Ma, E.S.Yang. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 1100 (2005)
12. A.Ballarino. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **17**, 2282 (2007)
13. K.Sato, N.Shibuta, H.Mukai, T.Hikata, M.Ueyama, T.Kato, J.Fujikami. *Cryogenics*, **33**, 243 (1993)
14. S.X.Dou, H.K.Liu. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 297 (1993)
15. R.Flükiger, G.Grasso, J.-C.Grivel, F.Marti, M.Dhalle, Y.Huang. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, A68 (1997)
16. M.Okada, J.Sato, K.Higashiyama, Y.Yaegashi, M.Nagano, H.Kumakura, K.Togano. *Superlat. Microstruct.*, **21**, 105 (1997)
17. L.LeLay, C.M.Friend, T.P.Beales. *Cryogenics*, **37**, 583 (1997)
18. A.N.Iyer, S.Salib, M.Mironova, C.Vipulanandan, U.Balachandran, K.Salama. *J. Supercond.*, **11**, 533 (1998)
19. S.X.Dou. *Physica C*, **341**, 2535 (2000)
20. L.Martini. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 231 (1998)
21. A.Malozemoff, Q.Li, S.Fleshler. *Physica C*, **282–287**, 424 (1997)
22. C.L.Briant, E.L.Hall, K.W.Lay, J.E.Tkaczyk. *J. Mater. Res.*, **9**, 2789 (1994)
23. A.Ballarino, L.Martini, S.Mathot, T.Taylor, R.Brambilla. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **17**, 3121 (2007)
24. U.Balachandran. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds G.Van Tendeloo, E.V.Antipov, S.N.Putilin). Kluwer Acad., Dordrecht; Boston; London, 1999. P. 1
25. D.C.Larbalestier, A.Gurevich, D.M.Feldmann, A.Polyanskii. *Nature (London)*, **414**, 368 (2001)
26. E.Giannini, I.Savitskyuk, V.Garnier, R.Passerini, P.Toulemonde, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1577 (2002)
27. P.Majewski. *J. Mater. Res.*, **15**, 854 (2000)
28. P.Majewski. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 453 (1997)
29. P.Majewski, S.Kaesche, F.Aldinger. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1174 (1997)
30. 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 Acad., Dordrecht; Boston; London, 1999. P. 63
31. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, W.Greenwood. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **104**, 277 (1999)
32. M.Quilitz, W.Goldacker. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 577 (1998)
33. H.F.Poulsen, L.Gottschalck Andersen, T.Frello, S.Prantontep, N.H.Andersen, S.Garbe, J.Madsen, A.Abrahamsen, M.D.Bentzon, M.von Zimmermann. *Physica C*, **315**, 254 (1999)
34. P.Majewski, B.Hettich, K.Schulze, G.Petzow. *Adv. Mater.*, **3**, 488 (1991)
35. B.Hong, T.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1045 (1991)
36. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 288 (1998)
37. S.Kaesche, P.Majewski, F.Aldinger. *Z. Metallkd.*, **87**, 587 (1996)
38. P.Majewski, S.Kaesche, F.Aldinger. *Adv. Mater.*, **8**, 762 (1996)
39. S.Kaesche, P.Majewski, F.Aldinger. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1829 (1995)
40. Y.Idemoto, S.Ichikawa, K.Fueki. *Physica C*, **181**, 171 (1991)
41. Y.D.Tret'yakov, T.E.Os'kina. *Physica C*, **185–189**, 471 (1991)
42. Y.Kimishima, J.Nakano. *Physica C*, **185–189**, 835 (1991)
43. J.Shimoyama, J.Kase, T.Morimoto, J.Mizusaki, H.Tagawa. *Physica C*, **185–189**, 931 (1991)
44. Y.S.Sung, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **253**, 79 (1995)
45. 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)
46. J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni, D.M.Gruen, S.Tani, W.L.Carter, G.N.Riley Jr., K.H.Sandhage. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2385 (1992)
47. N.Merchant, J.S.Luo, V.A.Maroni, S.N.Sinha, G.N.Riley Jr., W.L.Carter. *Appl. Supercond.*, **2**, 217 (1994)
48. W.Zhang, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **234**, 137 (1994)
49. D.M.Spiller, Y.Yang, C.Beduz, K.Pham, D.Sparrowe, R.Riddle. *Physica C*, **319**, 50 (1999)
50. J.W.Anderson, S.E.Dorris, J.A.Parrell, D.C.Larbalestier. *J. Mater. Res.*, **14**, 340 (1999)
51. N.V.Vo, J.O.Willis, D.E.Peterson, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **299**, 315 (1998)
52. S.P.Tirumala, D.F.Lee, D.M.Kroeger, K.Salama. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 496 (1998)
53. W.G.Wang, P.A.Bain, J.Horvat, J.Zeimet, Y.C.Guo, H.K.Liu, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 881 (1996)
54. U.Syamaprasad, M.S.Sarma, P.Guruswamy, V.Prakash Kumar, R.Ragini, K.G.K.Warrier, A.D.Damodaran. *Physica C*, **297**, 85 (1998)
55. X.P.Chen, Z.Han, J.-C.Grivel, G.J.Xu, N.H.Andersen, J.Homeyer. *J. Mater. Sci.*, **40**, 213 (2005)
56. J.W.Ko, J.M.Yoo, Y.K.Kim, K.H.Oh, S.J.Choe, H.Chung. *Cryogenics*, **43**, 549 (2003)
57. J.M.Yoo, J.W.Ko, X.D.Su, H.D.Kim, H.S.Chung. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3549 (2001)
58. L.Pierre, J.Schneck, D.Morin, J.C.Toledano, J.Primot, L.Daguet, H.Savary. *J. Appl. Phys.*, **68**, 3059 (1990)
59. G.Grasso, A.Jeremie, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 827 (1995)
60. V.Mihalache, G.Aldica, P.Badica. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9**, 1767 (2007)
61. S.Bernik. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 671 (1997)
62. S.K.Xia, M.B.Lisboa, A.Polasek, M.A.Sens, E.T.Serra, F.Rizzo, H.Borges. *Physica C*, **354**, 467 (2001)
63. C.Jiang, J.Yoo, J.Ko, G.Qiao. *Physica C*, **406**, 183 (2004)
64. Z.M.Yu, C.S.Li, X.M.Xiong, H.L.Zhang, P.X.Zhang, L.Zhou. *Physica C*, **378–381**, 1083 (2002)
65. J.Yoo, C.Jiang, J.Ko, Y.Kim, H.Kim, H.Chung. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 3014 (2003)
66. X.P.Chen, J.-C.Grivel, M.Y.Li, Q.Liu, Z.Han, N.H.Andersen, J.Homeyer. *Physica C*, **407**, 147 (2004)
67. A.Sotelo, P.Majewski, H.-S.Park, F.Aldinger. *Physica C*, **272**, 115 (1996)
68. M.O.Rikel, A.Wolf, S.Arsac, M.Zimmer, J.Bock. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2499 (2005)
69. J.Jiang, J.S.Abell. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 678 (1997)
70. W.J.Kim, S.C.Kwon, H.G.Lee, G.W.Hong, I.H.Kuk. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 250 (1998)
71. S.Li, M.Bredehoft, Q.Y.Hu, H.K.Liu, S.X.Dou, W.Gao. *Physica C*, **275**, 259 (1997)
72. S.Nonaka, K.Osamura. *Physica C*, **281**, 205 (1997)
73. Y.T.Huang, D.S.Shy, L.J.Chen. *Physica C*, **254**, 159 (1995)
74. J.S.Luo, N.Merchant, E.J.Escorcia-Aparicio, V.A.Maroni, B.S.Tani, W.L.Carter, G.N.Riley Jr. *J. Mater. Res.*, **9**, 3059 (1994)

75. J.-H.Ahn, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **351**, 371 (2001)
76. N.N.Merchant, A.K.Fischer, V.A.Maroni, W.L.Carter, R.D.Parrella. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7**, 1608 (1997)
77. K.T.Wu, A.K.Fisher, V.A.Maroni, M.W.Rupich. *J. Mater. Res.*, **12**, 1195 (1997)
78. W.Wong-Ng, L.P.Cook, W.Greenwood. *J. Mater. Res.*, **14**, 1695 (1999)
79. C.H.Jiang, H.Kumakura, T.Koizumi. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2458 (2005)
80. H.L.Zheng, Z.M.Yu, X.M.Xiong, C.S.Li, P.X.Zhang, P.Ji, Y.Feng, Y.F.Wu, X.Wu, F.S.Liu, Q.Y.Wang. *Physica C*, **386**, 138 (2003)
81. Y.Yamada, B.Obst, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 165 (1991)
82. M.Tetenbaum, V.A.Maroni, N.M.Murphy, S.E.Dorris. *Physica C*, **341–348**, 497 (2000)
83. A.K.Shikov, D.B.Gusakov, D.N.Rakov, V.A.Vargin, I.I.Akimov, E.V.Kotova, M.I.Medvedev, V.S.Kruglov. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2466 (2005)
84. M.Tetenbaum, M.Hagh, B.S.Tani, J.S.Luo, V.A.Maroni. *Physica C*, **249**, 396 (1995)
85. T.G.Holesinger, J.F.Bingert, J.O.Willis, V.A.Maroni, A.K.Fischer, K.T.Wu. *J. Mater. Res.*, **12**, 3046 (1997)
86. P.E.Phelan, R.N.Samant, S.Paluru. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2718 (1999)
87. J.Müller, J.H.Albering, B.Fischer, S.Kautz, P.Herzog. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 777 (1998)
88. B.Sailer, F.Schwaigerer, K.Gibson, H.-J.Meyer, M.Lehmann, L.Woodall, M.Gerards. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 2975 (2001)
89. S.Tirumala, D.F.Lee, D.M.Kroeger, K.Salama. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 686 (1997)
90. N.V.Vo, H.K.Liu, S.X.Dou. *J. Mater. Res.*, **11**, 1101 (1996)
91. P.Haldar, J.G.Hoehn Jr., J.A.Rice, L.R.Motovidlo. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 495 (1992)
92. E.A.Young, Y.Yang, M.Lehmann, R.Riddle, C.Beduz. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 2941 (2003)
93. J.-C.Grivel, J.Raittila, G.J.Xu, X.P.Chen, Z.Han, J.Homeyer, N.H.Andersen. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 583 (2005)
94. J.A.Parrell, D.C.Larbalestier, G.N.Riley, Q.Li, W.L.Carter, R.D.Parrella, M.Teplitsky. *J. Mater. Res.*, **12**, 2997 (1997)
95. L.Gottschalck Andersen, H.F.Poulsen, T.Frello, N.H.Andersen, M.von Zimmermann. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2758 (1999)
96. J.A.Parrell, D.C.Larbalestier, G.N.Riley Jr., Q.Li, R.D.Parrella, M.Teplitsky. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2915 (1996)
97. J.-C.Grivel. *Supercond. Sci. Technol.*, **20**, 1059 (2007)
98. S.S.Oh, T.Kubota, K.Osamuru. *Physica C*, **171**, 265 (1990)
99. Z.Z.Duan, X.Z.Wu, H.L.Zheng, S.H.Wu, S.G.Xiong, X.K.Teng, P.X.Zhang, L.Zhou. *Physica C*, **282–287**, 2605 (1997)
100. J.P.Singh, N.Vasanthamohan. *J. Mater. Res.*, **13**, 261 (1998)
101. Y.C.Guo, J.Horvat, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **300**, 38 (1998)
102. M.Lelovic, T.Deis, N.G.Eror, U.Balachandran, P.Haldar. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 965 (1996)
103. O.Ozturk, D.Yegen, M.Yilmazlar, A.Varilci, C.Terzioglu. *Physica C*, **451**, 113 (2007)
104. L.J.Masur, J.Kellers, F.Li, S.Fleshler, E.R.Podtburg. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **12**, 1145 (2002)
105. X.Y.Cai, A.Polyanskii, Q.Li, G.N.Riley, D.C.Larbalestier. *Nature (London)*, **392**, 906 (1998)
106. R.Flükiger, E.Giannini, M.Lomello-Tafin, M.Dhalle, E.Walker. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3393 (2001)
107. A.P.Malozemoff, D.T.Verebelyi, S.Fleshler, D.Aized, D.Yu. *Physica C*, **386**, 424 (2003)
108. Y.Yuan, J.Jiang, X.Y.Cai, D.C.Larbalestier, E.E.Hellstrom, Y.Huang, R.Parrella. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2127 (2004)
109. Y.Hakuraku, Z.Mori. *J. Appl. Phys.*, **73**, 309 (1992)
110. Y.Hakuraku, Z.Mori, S.Oku. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 408 (1993)
111. P.Wagner, U.Frey, F.Hillmer, H.Adrian. *Phys. Rev. B*, **51**, 1206 (1995)
112. G.Grasso, F.Grilli, A.S.Siri, F.Marti, Y.Huang, R.Flükiger. *Philos. Mag. B*, **80**, 991 (2000)
113. H.Nobumasa, K.Shimizu, Y.Kitano, T.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L846 (1988)
114. N.Kijima, H.Endo, J.Tsuchiya, A.Sumiyama, M.Mizuno, Y.Oguri. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1852 (1988)
115. J.M.Tarascon, Y.Le Page, L.H.Greene, B.G.Bagley, P.Barboux, D.M.Hwang, G.W.Hull. *Phys. Rev. B*, **38**, 2504 (1988)
116. T.Hatano, K.Aota, S.Ikeda, K.Nakamura, K.Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2055 (1988)
117. A.Ono. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2276 (1988)
118. R.Ramesh, G.Thomas, S.M.Green, Y.Mei, C.Jiang, H.L.Luo. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1759 (1988)
119. M.Mizuno, H.Endo, J.Tsuchiya, N.Kijima, A.Sumiyama, Y.Oguri. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1225 (1988)
120. A.Oota, A.Kirihigashi, Y.Sasaki, K.Ohba. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2289 (1988)
121. В.С.Кравченко. *Ученые хммуи*, **77**, 585 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 555 (2008)]
122. R.J.Moon, K.P.Trumble, K.J.Bowman. *J. Mater. Res.*, **14**, 652 (1999)
123. J.L.MacManus-Driscoll, J.C.Bravman, R.G.Savoy, G.Gorman, R.B.Beyers. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2305 (1994)
124. W.Zhu, P.S.Nicholson. *J. Appl. Phys.*, **73**, 8423 (1993)
125. M.Tetenbaum, V.A.Maroni. *Physica C*, **260**, 71 (1996)
126. A.P.Mozhaev, S.V.Chernyaev, Y.V.Badun, M.S.Kuznetsov. *J. Solid State Chem.*, **119**, 120 (1995)
127. M.Lomello-Tafin, E.Giannini, E.Walker, P.Cerutti, B.Seeber, R.Flükiger. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 3438 (2001)
128. M.Daumling, R.Maad, A.Jeremie, R.Flükiger. *J. Mater. Res.*, **12**, 1445 (1997)
129. W.Carter, G.Riley, A.Otto, D.Parker, C.Christoperdon, L.Mazur, D.Buczer. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**, 1145 (1995)
130. M.Bentzon, Z.Han, L.Andersen, J.Goul, P.Bodin, P.Vase. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7**, 1411 (1997)
131. F.Marti, G.Grasso, Y.Huang, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1251 (1998)
132. B.S.Chakoumakos, P.S.Ebey, B.C.Sales, E.Sonder. *J. Mater. Res.*, **4**, 767 (1989)
133. J.A.Saggio, K.Sujata, J.Hahn, S.J.Hwu, K.R.Poeppelmeier, T.O.Mason. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 849 (1989)
134. S.Bals, J.Verbeeck, G.Van Tendeloo, Y.-L.Liu, J.-C.Grivel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 431 (2005)
135. K.Schulze, P.Majewski, B.Hettich, G.Petzow. *Z. Metallkd.*, **81**, 836 (1990)
136. А.Г.Шнейдер, Ю.С.Булышев, А.И.Селявко, С.В.Серых. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **6**, 136 (1993)
137. G.Zorn, B.Seebacher, B.Jobst, H.Göbel. *Physica C*, **177**, 494 (1991)
138. Z.Xi, L.Zhou, C.Ji. *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 240 (1992)
139. L.M.Rubin, T.P.Orlando, J.B.Vander Sande, G.Gorman, R.Savoy, R.Swope, R.Beyers. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1777 (1992)
140. T.Suzuki, K.Yumoto, M.Mamiya, M.Hasegawa, H.Takei. *Physica C*, **301**, 173 (1998)
141. Th.Lang, D.Buhl, L.J.Gauckler. *Physica C*, **275**, 284 (1997)
142. M.Xu, J.Polonka, A.I.Goldman, D.K.Finnemore. *Appl. Supercond.*, **1**, 53 (1993)
143. T.Kanai, T.Kamo. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 510 (1993)

144. H.Liu, L.Liu, Y.Zhang, H.Yu, Z.Jin. *J. Mater. Sci.*, **34**, 6099 (1999)
145. A.L.Crossley, Y.H.Li, A.D.Caplin, J.L.MacManus-Driscoll. *Physica C*, **314**, 12 (1999)
146. A.L.Crossley, A.D.Caplin, A.V.Berenov, J.L.MacManus-Driscoll. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 551 (2000)
147. H.Miao, H.Kitaguchi, H.Kumakura, K.Togano. *Physica C*, **298**, 312 (1998)
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. H.Liu, L.Liu, Y.Zhang, Z.Jin. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 665 (1998)
150. J.Tsuchiya, H.Endo, N.Kijima, A.Sumiyama, M.Mizuno, Y.Oguri. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1918 (1989)
151. 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)
152. S.E.Dorris, B.C.Prorok, M.T.Lanagan, S.Sinha, R.B.Poeppel. *Physica C*, **212**, 66 (1993)
153. R.M.Rubin, T.P.Orlando, J.B.Vander Sande, G.Gorman, R.Savoy, R.Swope, R.Beyers. *Physica C*, **217**, 227 (1993)
154. J.-C.Grivel, R.E.Gladyshevskii, E.Walker, R.Flükiger. *Physica C*, **274**, 66 (1997)
155. A.Jeremie, K.Alami-Yadri, J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 730 (1993)
156. 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
157. A.Jeremie, J.-C.Grivel, R.K.Flükiger. *Physica C*, **235–240**, 943 (1994)
158. R.H.Arendt, M.F.Garbauskas, E.L.Hall, K.W.Lay, J.E.Tkaczyk. *Physica C*, **194**, 393 (1992)
159. 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)
160. K.Nomura, M.Seido, H.Kitaguchi, H.Kumakura, K.Togano, H.Maeda. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2131 (1993)
161. Y.Feng, Y.E.High, D.C.Larbalestier, J.S.Sung, E.E.Hellstrom. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1553 (1993)
162. P.Majewski, A.Sotelo, H.Szillat, S.Kaesche, F.Aldinger. *Physica C*, **275**, 47 (1997)
163. J.Assal, B.Hallstedt, L.J.Gauckler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 911 (2000)
164. Е.В.Антипов, Л.Н.Лыкова, Л.М.Ковба. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 458 (1989)
165. H.W.Zandbergen, W.A.Groen, F.C.Mijhoff, G.Van Tendeloo, S.Amelickx. *Physica C*, **156**, 325 (1988)
166. L.Gottschalck Andersen, S.Bals, G.Van Tendeloo, H.F.Poulsen, Y.L.Liu. *Physica C*, **353**, 251 (2001)
167. L.Yang, F.M.Costa, A.B.Lopes, R.F.Silva, J.M.Vieira. *Physica C*, **398**, 31 (2003)
168. O.Eibl. *Physica C*, **168**, 239 (1990)
169. А.А.Буш. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **3**, 2026 (1990)
170. B.von Hedt, R.Noetzel, W.Libbeck, H.Back, K.Westerholt, B.Freitag. *Physica C*, **235–240**, 2649 (1994)
171. M.O.Rikel, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **357–360**, 1081 (2001)
172. D.Sager, M.Koch, B.Hallstedt, L.J.Gauckler, M.Chen. *Physica C*, **405**, 103 (2004)
173. B.A.Marinkovic, P.M.Jardim, F.Rizzo, L.Mancic, O.Milosevic. *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 233 (2005)
174. W.M.Bian, Y.M.Zhu, Y.L.Wang, M.Suenaga. *Physica C*, **248**, 119 (1995)
175. Е.П.Романов, Ю.В.Блинова, С.В.Сударева, Т.П.Криницына, И.И.Акимов. *Физика металлов и металловедение*, **101**, 33 (2006)
176. T.G.Holesinger, J.F.Bingert, M.Terlitsky, Q.Li, R.Parrella, M.P.Rupich, G.N.Riley Jr. *J. Mater. Res.*, **15**, 285 (2000)
177. P.J.Ford, G.A.Saunders. *Contemp. Phys.*, **38**, 63 (1997)
178. J.Halbritter. *Phys. Rev. B*, **48**, 9735 (1993)
179. S.Elschner, J.Bock, H.Bestgen. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 413 (1993)
180. S.X.Dou, H.K.Liu, J.Wang, W.M.Bian. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 21 (1991)
181. H.K.Liu, Y.C.Guo, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 591 (1992)
182. G.Grasso, A.Perin, R.Flükiger. *Physica C*, **250**, 43 (1995)
183. V.Garnier, R.Passerini, E.Giannini, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, 820 (2003)
184. C.Mao, L.Zhou, X.Wu, X.Sun. *Physica C*, **281**, 159 (1997)
185. B.K.Ji, J.H.Lim, J.Joo, W.Nah, N.J.Park. *Physica C*, **372–376**, 992 (2002)
186. N.Merchant, J.S.Luo, V.A.Maroni, G.N.Riley, W.L.Carter. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1039 (1994)
187. J.W.Anderson, J.A.Parrell, P.V.P.S.Sastry, D.C.Larbalestier. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7**, 1422 (1997)
188. C.B.Mao, L.A.Zhou, X.Z.Wu, X.Y.Sun. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1341 (1998)
189. S.Li, Q.Y.Hu, H.K.Liu, S.X.Dou, W.Gao. *Physica C*, **279**, 265 (1997)
190. S.Li, W.Gao, H.K.Liu, T.Chandra, S.X.Dou. *Physica C*, **302**, 311 (1998)
191. S.Li, M.Bredehöft, W.Gao, T.Chandra, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1011 (1998)
192. Y.L.Liu, W.G.Wang, H.F.Poulsen, P.Vase. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 376 (1999)
193. E.Giannini, E.Bellingeri, E.Marti, M.Dhalle, V.Honkimaki, R.Flükiger. *Int. J. Mod. Phys. B*, **14**, 2688 (2000)
194. B.A.Glowacki. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 989 (1998)
195. G.N.Riley Jr., Q.Li, L.G.Fritzemeier. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 473, (1999)
196. H.-R.Wenk, D.Chateigner, M.Pernet, J.Bingert, E.Hellstrom, B.Ouladdiaf. *Physica C*, **272**, 1 (1996)
197. S.X.Dou, Y.C.Guo, R.K.Wang, M.Ionescu, H.K.Liu, E.Babic, I.Kusevic. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**, 1830 (1995)
198. Y.L.Wang, W.Bian, Y.Zhu, Y.Fukumoto, H.J.Wiesmann, M.Suenaga. *J. Electron. Mater.*, **24**, 1817 (1995)
199. X.Y.Lu, A.Nagata, K.Sugawara, S.Kamada. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 1098 (1999)
200. W.Liu, D.Lin, A.Godfrey, Q.Liu. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 566 (2005)
201. 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)
202. D.M.Pooke, M.R.Presland, O.R.Mercier, Y.B.Huang, F.Li, A.Otto. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 2984 (2003)
203. B.Hensel, G.Grasso, R.Flükiger. *Phys. Rev. B*, **51**, 15456 (1995)
204. D.P.Grindatto, J.-C.Grivel, G.Grasso, H.U.Nissen, R.Flükiger. *Physica C*, **298**, 41 (1998)
205. S.Stassen, A.Rulmont, M.Ausloos, R.Cloots. *Physica C*, **270**, 135 (1996)
206. K.Fischer, T.Fahr, A.Hütten, U.Schläfer, M.Schubert, C.Rodig, H.-P.Trinks. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 995 (1998)
207. M.Xu, D.K.Finnemore, U.Balachandran, P.Haldar. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3359 (1995)
208. M.Xu, D.K.Finnemore, U.Balachandran, P.Haldar. *J. Appl. Phys.*, **78**, 360 (1995)
209. A.R.Drews, J.P.Cline, T.A.Vanderah, K.V.Salazar. *J. Mater. Res.*, **13**, 574 (1998)
210. T.R.Thurston, U.Wildgruber, N.Jisrawi, P.Haldar, M.Suenaga, Y.L.Wang. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3122 (1996)
211. T.R.Thurston, P.Haldar, Y.L.Wang, M.Suenaga, N.M.Jisrawi, U.Wildgruber. *J. Mater. Res.*, **12**, 891 (1997)

212. 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)
213. V.A.Maroni, K.Venkataraman, A.J.Kropf, C.U.Segre, Y.Huang, G.N.Riley Jr. *Physica C*, **382**, 21 (2002)
214. J.Jiang, T.C.Shields, J.S.Abell, G.Bushnell-Wye. *Physica C*, **306**, 91 (1998)
215. M.Ionescu, J.McKinnon, S.Zhou, S.X.Dou. *Physica C*, **400**, 81 (2003)
216. T.Frello, H.F.Poulsen, L.Gottschalck Andersen, N.H.Andersen, M.D.Bentzon, J.Schmidberger. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 293 (1999)
217. H.F.Poulsen, T.Frello, N.H.Andersen, M.D.Bentzon, M.von Zimmermann. *Physica C*, **298**, 265 (1998)
218. L.Gottschalck Andersen, H.F.Poulsen, A.B.Abrahamsen, B.A.Jacobsen, T.Tschentscher. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 190 (2002)
219. В.В.Болдырев, Н.З.Ляхов, Б.П.Толочко, А.А.Вазина, Н.А.Мезенцев, В.Ф.Пиндюрин, М.А.Шеромов, А.Г.Хабахпашев. *Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения*. Наука, Новосибирск, 1989. С. 145
220. H.F.Poulsen, N.H.Andersen, L.Gottschalck Andersen, U.Lienert. *Physica C*, **370**, 141 (2002)
221. E.Giannini, R.Passerini, P.Toulemonde, E.Walker, M.Lomello-Tafin, D.Sheptyakov, R.Flükiger. *Physica C*, **372–376**, 895 (2002)
222. T.Fahr, H.P.Trinks, R.Schneider, C.Fischer. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 339 (2001)
223. E.Giannini, E.Bellingeri, R.Passerini, R.Flükiger. *Physica C*, **315**, 185 (1999)
224. E.Giannini, E.Bellingeri, R.Passerini, R.Flükiger. *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**, 1067 (1999)
225. R.Flükiger, Y.Huang, F.Marti, M.Dhalle, E.Giannini, R.Passerini, E.Bellingeri. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2430 (1999)
226. E.Giannini, V.Garnier, I.Savysyuk, R.Passerini, G.Witz, X.-D.Su, B.Seeber, L.Hua, R.Flükiger. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 3008 (2003)
227. V.A.Maroni, M.Teplitsky, M.W.Rupich. *Physica C*, **313**, 169 (1999)
228. Y.L.Tang, D.J.Miller, R.M.Baurceanu, V.Maroni, R.D.Parrella. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1365 (2002)
229. R.M.Baurceanu, V.Maroni, N.N.Merchant, A.K.Fischer, M.J.McNallan, R.D.Parrella. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1160 (2002)
230. R.M.Baurceanu, V.A.Maroni, N.M.Merchant, A.K.Fischer, M.J.McNallan, R.D.Parrella. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1167 (2002)
231. X.P.Chen, J.-C.Grivel, M.Y.Li, T.M.Qu, Z.Han, Q.Liu, N.H.Andersen. *J. Mater. Sci.*, **40**, 5721 (2005)
232. T.-M.Qu, X.-P.Yang, C.Gu, X.-P.Chen, Z.Xan, P.Zeng. *Physica C*, **468**, 1767 (2008)
233. Y.L.Liu, J.C.Grivel, W.G.Wang, H.F.Poulsen. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 929 (2001)
234. X.P.Chen, Z.Han, M.Y.Li, J.Meng, Q.Liu. *Physica C*, **391**, 363 (2003)
235. T.G.Holesinger, A.Ayala, R.M.Baurceanu, V.Maroni. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 2991 (2001)
236. Y.Zhu, M.Suenaga, R.L.Sabatini. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1832 (1994)
237. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 555 (1996)
238. W.Wong-Ng, S.W.Freiman. *Appl. Supercond.*, **2**, 163 (1994)
239. P.Strobel, W.Korczak, J.L.Hodeau, J.L.Tholence. *Physica C*, **161**, 155 (1989)
240. P.Strobel, W.Korczak, T.Fournier. *Physica C*, **161**, 167 (1989)
241. S.Horiuchi, K.Shoda, X.J.Wu, H.Noizaki, M.Tsutsumi. *Physica C*, **168**, 205 (1990)
242. P.Bohaček, J.Pracharova, Sv.Civis, H.Sichova, F.Fendrych, B.Trumda, L.Dobiasova, V.Valvoda. *Physica C*, **171**, 108 (1990)
243. N.Balchev, D.Kovacheva, V.Lovchinov, K.Konstantinov, K.Petrov. *J. Supercond.*, **6**, 49 (1993)
244. Y.Massalker, A.N.Sembira, J.Baram. *J. Mater. Res.*, **8**, 2445 (1993)
245. Q.Feng, H.Zhang, S.Feng, X.Zhu, K.Wu, Z.Liu, L.Xue. *Solid State Commun.*, **78**, 609 (1991)
246. 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)
247. R.Zeng, J.Wang, H.K.Liu, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 770 (1998)
248. Z.X.Cai, Y.Zhu, D.O.Welch. *Phys. Rev. B*, **52**, 13035 (1995)
249. Z.X.Cai, Y.M.Zhu. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2714 (1999)
250. O.Eibl. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 833 (1995)
251. M.U.Herrera, R.V.Samago. *Ceram. Int.*, **30**, 1611 (2004)
252. S.L.Wen. *Mod. Phys. Lett. B*, **5**, 597 (1991)
253. T.Uzumaki, K.Yamanaka, N.Kamehara, K.Niwa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L75 (1989)
254. Y.Oka, N.Yamamoto, Y.Tomii, H.Kitaguchi, K.Oda, J.Takada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L801 (1989)
255. G.Marbach, S.Stotz, M.Klee, J.W.C.de Vries. *Physica C*, **161**, 111 (1989)
256. K.Aota, H.Hattori, T.Hatano, K.Nakamura, K.Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2196 (1989)
257. D.Shi, M.Tang, M.S.Boley, M.Hash, K.Vandervoort, H.Claus, Y.N.Lwin. *Phys. Rev. B*, **40**, 2247 (1989)
258. A.Oota, K.Ohba, A.Ishida, A.Kirihigashi, K.Iwasaki, H.Kuwajima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1171 (1989)
259. C.K.Rhee, C.J.Kim, H.G.Lee, I.H.Kuk, J.M.Lee, I.S.Chang, C.S.Rim, P.S.Han, S.I.Pyun, D.Y.Won. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1137 (1989)
260. T.Komatsu, R.Sato, K.Matusita. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1169 (1989)
261. D.Shi, M.Tang, K.Vandervoort, H.Claus. *Phys. Rev. B*, **39**, 9091 (1989)
262. T.Hatano, K.Aota, H.Hattori, S.Ikeda, K.Nakamura, K.Ogawa. *Cryogenics*, **30**, 611 (1990)
263. Y.T.Huang, C.Y.Shei, W.N.Wang, C.K.Chiang, W.H.Lee. *Physica C*, **169**, 76 (1990)
264. Y.T.Huang, W.N.Wang, S.F.Wu, C.Y.Shei, W.M.Hurng, W.H.Le, P.T.Wu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3507 (1990)
265. Y.T.Huang, R.G.Liu, S.W.Liu, P.T.Wu, W.N.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 779 (1990)
266. Y.L.Chen, R.Stevens, W.Lo, Y.S.Zhen. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **1**, 185 (1990)
267. P.E.D.Morgan, R.M.Housley, J.R.Porter, J.J.Ratto. *Physica C*, **176**, 279 (1991)
268. S.S.Oh, K.Osamura. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 239 (1991)
269. F.H.Chen, H.S.Koo, T.Y.Tseng. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 637 (1991)
270. 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)
271. P.E.D.Morgan, J.D.Piche, R.M.Housley. *Physica C*, **191**, 179 (1992)
272. Y.L.Chen, R.Stevens. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1150 (1992)
273. W.Wong-Ng, C.K.Chiang, S.W.Freiman, L.P.Cook, M.D.Hill. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 1261 (1992)
274. G.Aldica, G.M.Mironova, N.C.Popa, A.D.Stoica, M.G.Stoica. *J. Supercond.*, **6**, 273 (1993)
275. M.Q.Wang, G.H.Xiong, X.M.Tang, Z.L.Hong. *Physica C*, **210**, 413 (1993)
276. I.Matsubara, R.Funahashi, T.Ogura, H.Yamashita, K.Uzawa, K.Tanizoe, T.Kawai. *Physica C*, **218**, 181 (1993)
277. J.-C.Grivel, A.Jeremie, B.Hensel, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 725 (1993)

278. M.Xu, D.K.Finnemore. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1111 (1994)
279. R.Cloots, S.Stassen, A.Rulmont, P.A.Godelaine, P.Diko, P.H.Duvigneaud, M.Ausloos. *J. Cryst. Growth*, **135**, 496 (1994)
280. P.E.D.Morgan, T.J.Doi, R.M.Housley. In *Advances in Superconductivity. Vol. 1.* (Eds T.Fujita, Y.Shiohara). Springer-Verlag, Tokyo; Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Hong Kong; Barselona; Budapest, 1994. P. 327
281. R.Cloots, H.Bougrine, M.Houssa, S.Stassen, L.Durzo, A.Rulmont, M.Ausloos. *Physica C*, **231**, 259 (1994)
282. Q.Y.Hu, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **250**, 7 (1995)
283. M.T.Malachevsky, D.A.Esparza. *Thermochim. Acta*, **265**, 197 (1995)
284. S.C.Kwon, H.G.Lee, B.T.Ahn, S.W.Nam. *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 552 (1995)
285. I.Shimono, N.Kijima, S.Nagata, H.Konishi, Y.Hamaguchi. *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed. Engl.*, **104**, 100 (1996)
286. J.L.MacManus-Driscoll, Z.Yi. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 970 (1997)
287. Y.T.Huang, L.J.Chen. *Physica C*, **280**, 187 (1997)
288. J.-C.Grivel, D.P.Grindatto, G.Grasso, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 110 (1998)
289. H.K.Liu, R.Zeng, X.K.Fu, S.X.Dou. *Physica C*, **325**, 70 (1999)
290. T.Kanai, T.Kamo, S.P.Matsuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2188 (1989)
291. W.Zhu, P.Nicholson. *J. Mater. Res.*, **7**, 38 (1992)
292. J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni, D.M.Gruen, B.S.Tani, W.L.Carter, G.N.Riley Jr. *Appl. Supercond.*, **1**, 101 (1993)
293. J.S.Luo, N.Merchant, E.Escorcia-Aparicio, V.A.Maroni, D.M.Gruen, B.S.Tani, G.N.Riley Jr., W.L.Carter. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **3**, 972 (1993)
294. Y.C.Guo, H.K.Liu, S.X.Dou. *J. Mater. Res.*, **8**, 2187 (1993)
295. W.L.Carter, G.N.Riley, J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni. *Appl. Supercond.*, **1**, 1523 (1993)
296. Y.C.Guo, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **235–240**, 1231 (1994)
297. Y.S.Sung, E.E.Hellstrom. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2003 (1995)
298. A.Jeremie, R.Flükiger. *Physica C*, **267**, 10 (1996)
299. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *J. Alloys Compd.*, **235**, 53 (1996)
300. J.Khaled, T.Komatsu, K.Matusita, R.Sato. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **7**, 261 (1996)
301. S.Nhien, G.Desgardin. *Physica C*, **272**, 309 (1996)
302. T.P.Beales, M.Mölgg, J.Jutson. *Phys. Stat. Solidi A*, **158**, 143 (1996)
303. W.Zhu, C.K.Kuo, P.S.Nicholson. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1975 (1997)
304. T.P.Beales, J.Jutson, L.Le Lay, M.Mölgg. *J. Mater. Chem.*, **7**, 653 (1997)
305. V.Rouessac, S.Nhien, J.Wang, G.Desgardin. *Physica C*, **282–287**, 511 (1997)
306. Y.T.Huang, D.S.Shy, L.J.Chen. *Physica C*, **294**, 140 (1998)
307. M.Yavuz, H.Maeda, L.Vance, H.K.Liu, S.X.Dou. *J. Alloys Compd.*, **281**, 280 (1998)
308. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *Superlat. Microstruct.*, **25**, 527 (1999)
309. T.Urano, J.Khaled, T.Komatsu, B.K.Chaudhuri. *Thermochim. Acta*, **325**, 133 (1999)
310. W.Zhu, C.K.Kuo, P.S.Nicholson. *J. Mater. Res.*, **14**, 4143 (1999)
311. W.J.Kim, H.G.Lee, S.C.Kwon, K.B.Kim, H.J.Lee, G.W.Hong. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2750 (1999)
312. W.J.Kim, H.G.Lee, S.C.Kwon, K.B.Kim, H.J.Lee, G.W.Hong. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 97 (1999)
313. Y.L.Liu, W.G.Wang, B.Kindl. *Physica C*, **341–348**, 2579 (2000)
314. V.Garnier, I.Monot-Laffez, G.Desgardin. *Physica C*, **349**, 103 (2001)
315. 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
316. A.M'chirgui, M.Zouaoui, F.Ben Azzouz, M.A.Ben Saïd, R.Smirani, M.Ben Salem. *Physica B*, **321**, 283 (2002)
317. C.Jiang, J.Yoo, J.Ko, H.Chung, G.Qiao. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 2937 (2003)
318. C.H.Jiang, J.M.Yoo, G.W.Qiao, H.Kumakura. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2462 (2005)
319. Y.D.Chiu, C.H.Kao, T.S.Lei, M.K.Wu. *Physica C*, **235–240**, 485 (1994)
320. C.H.Kao, Y.D.Chiu, S.L.Dung, L.C.Lee, M.K.Wu. *Mater. Lett.*, **20**, 83 (1994)
321. T.P.Beales, J.Jutson, L.Le Lay, M.Mölgg. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1055 (1997)
322. A.Tampieri, E.Landi, A.Bellosi. *Mater. Chem. Phys.*, **34**, 157 (1993)
323. X.H.Gao, D.Gao, J.H.Li, S.F.Jiang. *Physica C*, **229**, 124 (1994)
324. Y.E.High, Y.Feng, Y.S.Sung, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier. *Physica C*, **220**, 81 (1994)
325. X.H.Gao, J.Li, S.F.Jiang, D.Gao, G.D.Zheng, S.Gao. *Physica C*, **244**, 321 (1995)
326. A.Tampieri, E.Landi, G.Celotti. *Physica C*, **254**, 342 (1995)
327. F.Ben Azzouz, A.M'chirgui, N.Naït Slimen, M.Ben Salem. *Physica C*, **416**, 115 (2004)
328. 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
329. Z.X.Cai, Y.Zhu. *Mater. Sci. Eng. A*, **238**, 210 (1997)
330. C.B.Mao, L.Zhou, X.Y.Sun, X.Z.Wu. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 1001 (1996)
331. Y.S.Sung, E.E.Hellstrom. *Physica C*, **252**, 155 (1995)
332. E.Guilmeau, D.Chateigner, J.C.Noudem. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1436 (2002)
333. J.Jiang, J.S.Abell. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 705 (1998)
334. I.A.Yurchenko. *J. Mater. Sci.*, **41**, 3507 (2006)
335. Ю.В.Блинова, С.В.Сударева, Т.П.Криницына, Е.П.Романов, И.И.Акимов. *Физика металлов и металловедение*, **99**, 76 (2005)
336. S.X.Dou. In *Handbook of Superconducting Materials.* (Eds D.A.Cardwell, D.S.Ginley). IOP Publ., Bristol; Philadelphia, 2003. P. 421
337. J.Jiang, T.C.Shields, J.S.Abell, A.Polyanskii, D.M.Feldman, D.C.Larbalestier. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 1812 (1999)
338. F.Nakao, K.Osamura. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, 513 (2005)
339. S.F.Hulbert. *J. Br. Ceram. Soc.*, **6**, 11 (1969)
340. J.Sestak, V.Satava, W.W.Wendlandt. *Thermochim. Acta*, **7**, 333 (1973)
341. C.N.R.Rao, K.J.Rao. *Phase Transitions in Solids*. McGraw-Hill, New York, 1978
342. A.Blazek. *Thermal Analysis*. Van Nostrand Reinhold, London; New York, 1973
343. M.Avrami. *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939)
344. V.Erkhimovitch, J.Baram. *Phys. Rev. B*, **51**, 6221 (1995)
345. A.K.Galvey. *Thermochim. Acta*, **413**, 139 (2004)
346. J.S.Luo, N.Merchant, V.A.Maroni, G.N.Riley Jr., N.L.Carter. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 690 (1993)
347. C.H.Jiang, J.M.Yoo, J.W.Ko, H.S.Chung, Y.Z.Wang, G.W.Qiao. *Physica C*, **386**, 186 (2003)
348. E.W.Seibt, A.Jeremie, R.Flükiger. *Thin Solid Films*, **228**, 196 (1993)
349. J.-C.Grivel, R.Flükiger. *J. Alloys Compd.*, **241**, 127 (1996)
350. G.M.Zorn, R.Hornung, H.E.Göbel, D.Seebacher, H.W.Neumüller, G.Tomandl. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 234 (1995)
351. V.Garnier, I.Monot-Laffez, G.Desgardin. *Mater. Sci. Eng.*, **83**, 48 (2001)
352. J.S.Luo, F.Faudot, J.-P.Chevalier, R.Portier, D.Michel. *J. Solid State Chem.*, **89**, 94 (1990)

353. P.Majewski. *Adv. Mater.*, **6**, 460 (1994)
354. W.Wong-Ng, L.P.Cook, A.Kearsley, A.Roosen. *Physica C*, **335**, 120 (2000)
355. Y.Kusano, T.Nanba, J.Takada, T.Egi, Y.Ikeda, M.Takano. *Physica C*, **219**, 366 (1994)
356. D.Götz, B.Hadam, H.Idink, Th.Hahn, M.Göbbels, E.Woermann. *Physica C*, **242**, 291 (1995)
357. L.Wu, Y.Zhu, M.Suenaga. *Physica C*, **305**, 167 (1998)
358. D.C.Shin, Y.T.O, J.S.Park, K.J.Hong, I.H.Lee, S.C.Han, T.H.Sung. *Physica C*, **391**, 55 (2003)
359. R.Horyn, A.Sikora. *Physica C*, **185–189**, 475 (1991)
360. H.Komatsu, Y.Kato, S.Miyashita, T.Inoue, S.Hayashi. *Physica C*, **190**, 14 (1991)
361. S.Miyashita, Y.Kato, H.Komatsu, T.Inoue, S.Hayashi, H.Horiuchi, S.Sueno. *Physica C*, **213**, 283 (1993)
362. В.С.Кравченко. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, **5**, 26 (2008)
363. X.P.Chen, J.-C.Grivel, M.Y.Li, Q.Liu, Z.Han, N.H.Andersen. *Physica C*, **406**, 176 (2004)
364. A.Polasek, S.K.Xia, M.B.Lisboa, M.A.Sens, E.T.Serra, F.Rizzo, H.Borges. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2573 (1999)
365. V.Garnier, I.Monot, G.Desgardin. *Supercond. Sci. Technol.*, **13**, 602 (2000)
366. C.H.Jiang, H.Kumakura. *Physica C*, **426–431**, 1138 (2005)
367. V.Garnier, R.Caillard, I.Monot, G.Desgardin. In *Studies of High Temperature Superconductors. Vol. 35.* (Ed. A.Narlikar). Nova Sci. Publ., New York, 2001. P. 1
368. Y.-W.Hsueh, S.C.Chang, R.S.Liu, L.Woodall, M.Gerards. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1653 (2001)
369. R.Gundakaram, S.C.Chang, Y.-W.Hsueh, R.S.Liu, L.Woodall, M.Gerards. In *Studies of High Temperature Superconductors. Vol. 36.* (Ed. A.Narlikar). Nova Sci. Publ., New York, 2001. P. 119
370. M.Yavuz, H.Maeda, L.Vance, H.K.Liu, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1166 (1998)
371. V.Rouessac, J.Wang, J.Provost, G.Desgardin. *J. Mater. Sci.*, **31**, 3387 (1996)
372. S.R.Sheen, D.H.Chen, C.T.Chang, C.H.Kao, J.C.Huang, Y.C.Chou, Y.C.Hsieh, Y.H.Hsieh, M.K.Wu, H.S.W.Chang. *J. Mater. Sci.*, **30**, 1827 (1995)
373. J.Yoo, J.-W.Ko, Y.-K.Kim, K.-C.Chung. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2474 (2005)
374. I.Van Driessche, R.Mouton, S.Hoste. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 979 (1996)
375. P.Krishnaraj, M.Lelovic, N.G.Eror, U.Balachandran. *Physica C*, **272**, 305 (1993)
376. P.Badica, G.Aldica. *J. Optoelectr. Adv. Mater.*, **5**, 1029 (2003)
377. K.Bernhard, G.Gritzner, X.-Z.Wang, D.Bäuerle. *J. Solid State Chem.*, **86**, 293 (1990)
378. C.Y.Shei, R.S.Liu, C.T.Chang, P.T.Wu. *Inorg. Chem.*, **29**, 3117 (1990)
379. J.W.Ko, J.Yoo, H.D.Kim, H.Chung. *Physica C*, **341–348**, 2023 (2000)
380. J.Jiang, J.S.Abell. *Physica C*, **296**, 13 (1998)
381. X.D.Su, J.M.Yoo, J.W.Ko, H.D.Kim, H.S.Chung, Z.Q.Yang, G.W.Qiao. *Physica C*, **331**, 285 (2000)
382. W.J.Kim, S.C.Kwon, H.J.Lee, H.G.Lee, G.W.Hong, I.H.Kuk. *Physica C*, **294**, 147 (1998)
383. A.Sobha, R.P.Aloysius, P.Guruswamy, U.Syamaprasad. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 417 (2001)
384. Q.Li, K.Brodersen, H.A.Hjuler, T.Freltoft. *Physica C*, **217**, 360 (1993)
385. I.Abdolhosseini, P.Kameli, H.Salamati. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4505 (2008)
386. T.G.Holesinger, J.F.Bingert, J.Q.Willis, Q.Li, R.D.Parrella, M.D.Teplitsky, M.V.Rupich, G.N.Riley Jr. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 2440 (1999)
387. J.A.Parrell, D.C.Larbalestier, S.E.Dorris. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**, 1275 (1995)
388. X.P.Chen, M.Y.Li, T.M.Qu, Q.Liu, Z.Han. *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, 1162 (2003)
389. W.G.Wang, J.Horvat, B.Zeimet, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **291**, 1 (1997)
390. J.Horvat, Y.C.Guo, B.Zeimet, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **300**, 43 (1998)
391. B.Zeimet, H.K.Liu, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 505 (1998)
392. E.Guilmeau, B.Andrzejewski, G.Desgardin. *Physica C*, **377**, 304 (2002)
393. H.K.Liu, R.Bhasale, Y.C.Guo, J.Horvat, B.Zeimet, S.X.Dou. *Appl. Supercond.*, **5**, 171 (1997)
394. S.X.Dou, R.Zeng, B.Ye, Y.C.Guo, Q.Y.Hu, J.Horvat, H.K.Liu, T.Beales, X.F.Yang, M.Apperley. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 915 (1998)
395. S.X.Dou, R.Zeng, T.P.Beales, H.K.Liu. *Physica C*, **303**, 21 (1998)
396. Y.C.Guo, J.Horvat, H.K.Liu, S.X.Dou. *Appl. Supercond.*, **5**, 179 (1997)
397. M.Sumida, H.Kumakura, A.Matsumoto. *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, 1299 (2003)
398. H.Deng, P.Hua, C.Dong, F.Wu, H.Chen, X.Wang, Y.Zhou, G.Yuan. *Physica C*, **339**, 171 (2000)
399. H.Deng, P.Hua, W.Wang, C.Dong, H.Chen, F.Wu, X.Wang, Y.Zhou, G.Yuan. *Physica C*, **339**, 181 (2000)
400. J.Jiang, X.Y.Cai, J.G.Chandler, S.Patnaik, A.A.Polyanskii, Y.Yuan, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 3018 (2003)
401. M.Y.Li, X.P.Chen, T.M.Qu, H.P.Yi, Z.Han, Q.Liu. *Physica C*, **412–414**, 1091 (2004)
402. F.Nakao, K.Osamura. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2450 (2005)
403. F.Nakao-Kametani, K.Osamura. *Supercond. Sci. Technol.*, **18**, S290 (2005)
404. Y.Yuan, X.Y.Cai, J.Jiang, Y.Huang, D.C.Larbalestier, E.E.Hellstrom. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **15**, 2530 (2005)
405. T.-M.Qu, Z.Han, R.Flükiger. *Physica C*, **444**, 71 (2006)
406. T.-M.Qu, L.Zhao, X.C.Wang, P.Li, Y.Song, Z.Han. *Physica C*, **463–465**, 833 (2007)
407. A.Umezawa, Y.Feng, H.S.Edelman, T.C.Willis, J.A.Parrell, D.C.Larbalestier, G.N.Riley Jr., W.L.Carter. *Physica C*, **219**, 378 (1994)
408. J.Jiang, T.C.Shields, J.S.Abell, G.Bushnell-Wye. *Physica C*, **306**, 378 (1998)
409. K.Yoshida, Y.Sano, Y.Tomii. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 329 (1995)
410. H.K.Liu, J.Horvat, R.Bhasale, W.G.Wang, B.Zeimet, S.X.Dou, I.Kusevic, E.Babic. *Supercond. Sci. Technol.*, **11**, 1057 (1998)
411. W.G.Wang, J.Horvat, J.N.Li, H.K.Liu, S.X.Dou. *Physica C*, **297**, 1 (1998)
412. R.K.Wang, H.K.Liu, S.X.Dou. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 168 (1995)
413. Y.H.Li, J.A.Kilner, M.Dhale, A.D.Caplin, G.Grasso, R.Flükiger. *Supercond. Sci. Technol.*, **8**, 764 (1995)
414. Y.Yan, W.Lo, J.E.Evets, A.M.Campbell, W.M.Stobbs. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2554 (1995)
415. J.Shimoyama, T.Kato, S.Kobayashi, K.Yamazaki, K.Hayashi, K.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1525 (2005)
416. J.Shimoyama, A.Tanimoto, T.Makise, A.Yamamoto, Y.Katsura, I.Iwayama, S.Horii, K.Kishio, T.Kato, S.Kobayashi, K.Yamazaki, K.Hayashi, K.Sato. *Physica C*, **463–465**, 802 (2007)

**FORMATION OF THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING PHASE
(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} IN FUNCTIONAL MATERIALS — CERAMICS AND
COMPOSITE BANDS**

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 review is devoted to the kinetics and mechanisms of formation of the superconducting polycrystalline phase (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}. Data on the stability of this phase and its homologues are generalized. The investigation methods of phase formation and microstructure formation in functional materials such as ceramics and composite bands are considered. The results of investigation of the evolution of phase composition during the manufacture of composite bands are presented. The crystallization models for the superconducting phase (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}, the kinetics and the limiting steps of crystallization are considered. The possible reaction scheme for the formation of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} is proposed. The effect of phase formation conditions on the transport properties of the bands is briefly discussed. Bibliography — 416 references.

Received 21st June 2010

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 03.05.11. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 13.0. Уч.-изд. л. 13.5. Тираж 330 экз. Заказ 3051.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
