

26. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии / Н.В. Белов // Минералогич. сборник Львовского геологич. общ-ва. — 1957. — Вып. 11. — С. 3–5.
27. Продан Е.А. Неорганическая топохимия / Е.А. Продан. — Минск: Наука и техника, 1986. — С. 18.
28. Павлюченко М.М. О механизме реакций термической диссоциации твёрдых веществ / М.М. Павлюченко, Е.А. Продан // Гетерогенные химические реакции. — Минск: Наука и техника, 1965. — С. 44–63.
29. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Российский хим. журнал. — 2002. — Т. 46, № 5. — С. 7–14.

Надійшла до редколегії 07.12.2011.

© Шабловский Я.О., 2012

УДК 546. 65' 56' 43

Т.А. Войтенко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ВТНП МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Вивчено методи синтезу монокристалів високотемпературних надпровідних матеріалів на основі рідкісноземельних елементів. Показано, що в залежності від кінцевого ВТНП продукту та області його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні технології одержання.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, монокристали, методи синтезу, рідкісноземельні елементи.

Изучены методы синтеза монокристаллов высокотемпературных сверхпроводящих материалов на основе редкоземельных элементов. Показано, что в зависимости от конечного ВТСП продукта и области его применения оптимальными могут оказаться различные технологии получения.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, монокристаллы, методы синтеза, редкоземельные элементы.

Надпровідні купрати рідкісноземельних елементів і барію мають широкий спектр практично важливих властивостей, що дозволяють їх використання для магнітної левітації і екранування, в датчиках магнітних полів, медицині, у енергозбереженні та екологічно чистих технологіях, у мікроелектроніці і в приладах обмеження гранично допустимих струмів промислової енергетики. Характерний для РЗЕ–барієвих купратів комплекс унікальних фізико-хімічних характеристик визначає їх високу фундаментальну значимість як особливого класу неорганічних сполук. Тому для подальшого впровадження даних матеріалів необхідна розробка відтворюваних технологій їх одержання, придатних для промислових потужностей і, зокрема, монокристалів високотемпературного надпровідника $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R–рідкісноземельний) [1–3].

Об'єкт та мета дослідження.

Метою даної роботи є огляд, аналіз і узагальнення літературних даних щодо методів вирощування монокристалів ВТНП матеріалів на основі рідкісноземельних елементів.

На відміну від полікристалічних матеріалів, при одержанні яких необхідно створити певну багаторівневу мікроструктуру і досить високу концентрацію центрів піннінга, в технології монокристалів намагаються вирощувати хімічно і структурно однорідний кристал заданого розміру, форми, хімічного складу, з контрольованим рівнем дефектів і домішок, що забезпечує можливість його використання для фундаментальних чи прикладних цілей. При цьому, однією з найбільш значущих переваг (окрім високої досконалості і однорідності кристала) є можливість дослідження анізотропних властивостей монокристала на різних

гранях, що широко використовується у структурному аналізі, спектроскопії, дослідженнях дифузії кисню, атомно-потужної мікроскопії, у дослідженні фундаментальних фізичних констант тощо [3–5]. Найвірогідніше, без вирощування монокристалів було б неможливим сучасне глибоке розуміння явища високотемпературної надпровідності і механізмів кристалізації багатокomпонентного розплаву. Анізотропія швидкості вирощування кристалу вздовж його кристалографічних напрямків, в певній мірі, залежать від типу РЗЕ і умов кристалізації. Це може бути пов'язано як кристалографічною анізотропією і різною енергією граней, так і з різними механізмами їх росту. В свою чергу, анізотропія росту призводить до зміни морфології і візуальної форми всього кристалу в цілому [5].

Пошуки можливих шляхів вирощування монокристалів почалися практично відразу ж після відкриття Беднорца і Мюлера. Для одержання об'ємних монокристалів високотемпературних надпровідників були використані наступні методики: твердофазний синтез, кристалізація із стехіометричних і нестехіометричних розплавів, часткове плавлення нестехіометричних складів, метод Бріджмена, зонна плавка, метод Чохральського, кристалізація із розчину в розплаві

В перших спробах [6] одержання монокристалів використовували твердофазний синтез, розростання окремих зерен кераміки за рахунок визначених температурних режимів в умовах тривалого експерименту, використовували в більшості випадків стехіометричний склад, температури, близькі до температур плавлення, і тривале відпалювання. Перевага методики – його простота, відсутність тигля, із-за часткового розчинення якого погіршується якість кристалів, відсутність суворих вимог до температурного режиму (варіювання в широких інтервалах таких параметрів процесу, як температура – трива-

лість), достатньо низькі температури (нижче температури розкладу чи плавлення).

Недоліки методу — некерованість процесу, низькі швидкості росту із-за повільної дифузії у твердій фазі, більша тривалість процесу, малі розміри одержуваних кристалів (зазвичай до 500 мкм), труднощі видалення їх без пошкодження із загальної маси.

Можливі два шляхи використання методу твердофазного синтезу для одержання монокристалів. Перший — прямий синтез при обпалюванні механічної суміші оксидів чи солей, які легко розкладаються при нагріванні. Інший шлях — відпалювання загартованих розплавів (як стехіометричних так і нестехіометричних по відношенню до фази, що синтезується). В даному випадку, розмір одержаних кристалів буде дещо більшим, у порівнянні з попереднім.

Особливості хімічного складу і будови купратних надпровідних матеріалів визначають для більшої їх частини основним методом вирощування - метод кристалізації із нестехіометричних розплавів. Цей метод широко використовується для вирощування монокристалів типу R123 [7–8].

Процес проводять або при повільному (зазвичай ступінчатому) зниженні температури розплаву, або в ізотермічних умовах, або за наявності (вертикального (горизонтального градієнта температури у печі.

Одним із варіантів методу кристалізації із нестехіометричних розплавів є метод, так званого часткового плавлення [7–8], при якому вирощування проводиться у пустотах, що утворюються за рахунок виділення газів при дисоціації CuO , чи при примусовому пропусканні газів через кераміку.

Процес одержання кристалів при частковому плавленні проводять наступним чином. Механічну суміш вихідних реагентів (оксидів, карбонатів) Y, Ba, Cu нестехіометричного від-

носно 123 складу нагрівають до температур близько 900–1000°C [6,9–10]. При цьому за рахунок надлишкового вмісту BaO чи CuO відбувається часткове плавлення вихідного матеріалу. При повільному охолодженні в об'ємі вихідного матеріалу ростуть пластинчасті кристали Y123. Зародження і ріст кристалів проходять у закритих порожнинах — пустотах, що утворюються за рахунок виділення кисню. В результаті часткового відновлення CuO, зростання кристалів відбувається в середовищі, збагаченій киснем. Вирощені кристали мали тетрагональну структуру, -55 K, після відпалення — 86 K [6].

Температурний режим, час нагрівання, витримка в режимі, швидкість охолодження значно варіюються і різних роботах. В деяких дослідженнях в якості вихідного матеріалу використовували або керамічний спік з додаванням CuO, BaO, або загартовану шихту. Так, в роботах [6] нестехіометричну суміш оксидів-карбонатів доводили до плавлення (1180-1150°C), проводили загартовування до кімнатної температури, потім знову нагрівали до 900°C [11] чи 970°C [6] і витримували при цій температурі 4–7 діб, після чого повільно охолоджували до кімнатної температури. Розмір одержуваних кристалів досягав 1–2-мм, кристали утворювалися у вигляді дуже тонких тетрагональних пластинок [7,12].

Інший варіант методу часткового плавлення був запропонований в роботі [6]. Як шихту використовували кераміку R123, плавень — суміш BaO₂ і CuO у мольному співвідношенні. Для введення затравок у суміш шихта-плавень додавали 2 мас % порошка R123. Цю суміш нагрівали в платиновому тиглі до 1000°C з попередньою витримкою при 800°C, витримували 2–4 год. і повільно (20–107 год.) охолоджували до повного затвердіння (850°C), після чого тигль охолоджувався разом з піччю. Кристали макси-

мального розміру 2×2×0,3 мм³ виростали в порожнинах на дні і стінках тигля.

Подальшим розвитком метода часткового плавлення можна вважати методику часткового плавлення, багатощарову кераміку [6,13]. Прямим спіканням при 950°C були одержані зразки номінального складу YBa₂Cu₃O_x. Із цих речовин були приготовані багатощарові таблетки, у яких шар складу 123 контактував зі збагаченими Ba і Cu шарами. Таблетки піддавали ступінчастому нагріванню до 960°C з витримкою 20 год. і з наступним охолодженням зі швидкістю 37°/год. до 935°C, а потім — до кімнатної температури. Процес проводили в атмосфері кисню. Температура плавлення збагачених Ba і Cu шарів є нижчою, ніж 123, при підвищенні температури відбувалося часткове плавлення Y-Ba-Cu-O шару, на межі розділу шарів і в порожнинах, що утворюються в шарах, збагачених Ba і Cu, утворювалися кристали Y-123 – пластинки з розміром ребра близько 1 мм, товщиною 0,03 мм. Головна перевага даного методу — відсутність тигля, що знімає проблему забруднення кристалів Y123 продуктами взаємодії розплаву з тиглем. Крім того, для зниження температури при частковому плавленні в якості розчинника додавали In₂O₃ [6].

Кристалізація із розчину в розплаві евтектики BaO-CuO (28–72 мол. %) дозволяє досягти найкращих результатів. Співвідношення 123: (BaO+CuO) різне в різних роботах. Так у роботі [6,14] хороші результати були досягнуті при нагріванні однієї частини (R123) і 3 частин евтектичної суміші BaO-CuO до 1010–1040°C і повільному охолодженні зі швидкістю 4–10°/ч. Розмір окремих пластинок досягав 8×6 мм².

Монокристали R123 можуть бути успішно синтезовані повільним охолодженням повного розплаву при вмісті Y₂O₃ в суміші менше 5 мол.%. Для гомогенізації розплаву, темпера-

туру доводили до 1100–1200°C. При одержанні монокристалів температурний режим суттєво залежить від вихідного реагенту. Так, при використанні як джерела барію BaCO_3 до 1200°C і без додаткової витримки температуру знижують до 910°C [6,15].

При використанні BaO оптимальний режим зводиться до витримки розплаву при 950°C протягом доби з наступним зниженням температури до 900°C зі швидкістю 1°/год. За цього режиму товщина кристалічних пластин R123 зростає в декілька разів. Таким чином, авторами [14] були одержані монокристали Y123 для різноманітних фізичних досліджень.

В роботі [16] була відмічена важливість тривалості витримки розплаву при високій температурі. Витримка 4 год. при 1000°C призводить до одержання дуже дрібних (до 1 мм) кристалів 123 на поверхні розплаву. Збільшення часу витримки при високій температурі до 36 год. сприяло одержанню пластинки з розміром ребра до 10 мм.

Товщина одержуваних пластин суттєво залежить від швидкості охолодження системи [6,14]. При швидкості 5–10°/год. утворюються пластини товщиною декілька мкм, при 2–5°/год. – 0,05–0,2 мм, при швидкості 0,5°/год. — більше 1 мм. Максимальний розмір одержаних таким чином пластинок $11 \times 15 \times 0,4 \text{ мм}^3$ і $8 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ (невеликі швидкості охолодження).

При синтезі ВТНП – матеріалів на основі рідкісноземельних елементів застосовують різні варіанти кристалізації [6,12,14] (метод зонної плавки – або зонної перекристалізації – горизонтальний чи вертикальний, кристалізація в умовах температурного градієнта тощо). Застосування цих методик для одержання монокристалів нестехіометричних складів з інконгруентним плавленням призводить до утворення текстурованих зразків, із яких для деяких систем можливе виділення окремих монокристалів.

Крім того, відома тільки одна успішна спроба одержання кристалів ВТНП із парів. Було одержано кристали $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ розміром $1,5 \times 1,5 \times 0,2 \text{ мм}^3$, осадженням при температурі близько 1000°C нестехіометричної суміші парів відповідних оксидів [16].

Ще одним методом одержання монокристалів є перекристалізація у твердій фазі. Зазвичай цей метод не використовують для одержання монокристалів внаслідок його малої ефективності. Однак простота методу дозволяє використовувати його для експресного одержання дрібних кристалів, для яких ще не розроблено інших методів одержання.

Цим методом було одержано кристали $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, які за властивостями були близькими до найкращих досягнень при вирощуванні ВТНП типу 1-2-3 із розчинів та демонструють високу досконалість. Зокрема, механічним шляхом із такого кристалу вдалося виділити моноблок розміром $4 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$. Після відпалювання у кисні кристали переходять до надпровідного стану при $T_c = 96 \text{ K}$. В даному випадку перекристалізація проходила в присутності рідкої фази. Зразок витримувався 2 год при 1005°C, а потім температура знижувалася зі швидкістю 2°/год із зупинками на 48 год при 980°C та на 8 годин при 940, 900 та 850°C. За такого режиму, в присутності рідкої фази, чергуються процеси кристалізації із розчину та ізотермічної перекристалізації, що дозволяє отримати досить крупні кристали [17–18].

Так, кристали одержані спонтанною кристалізацією [19–21], зазвичай, є тонкими пластинками з найменшою товщиною вздовж напрямку $\langle 001 \rangle$, оскільки при високих швидкостях охолодження («кінетичний контроль») швидкість R_a роста граней $\{100\}$ приблизно в п'ять разів вища, ніж для граней $\{001\}$ (R_c). Зменшення швидкості охолодження розплаву

(0,5–1,0°/год.) призводить до одержання товстих призм-паралелепіпедів і навіть ізометричних кристалів [20]. В цих умовах, крім граней {100}, {010} і {001} проходить утворення граней {101} і {011}, а також {111} граней, тобто ріст проходить квазірівноважно («термодинамічний контроль») [21]. Досить низькі пересичення характерні для метода витягування затравочного кристалу із переохолодженого розплаву, при цьому найбільшу роль при вирощуванні подібних монокристалів відіграють також такі фактори, як гідродинаміка розплаву і розподілення температур і концентрацій поблизу кристалу, що росте [22–25]. Контроль швидкості витягування і врахування анізотропії росту дозволяють одержати різні «об'ємні» монокристали для майбутніх промислових застосувань, включаючи звичайні для методу витягування пірамідальні кристали з розширеною основою, крупні ізометричні кристали з малим кутом скошу ребер, пірамідальні кристали з «вогнутою» нижньою гранню, циліндричні кристали. Інші методи кристалізації дають можливість одержати монокристали у вигляді: «одновимірних» голок, «двовимірних» пластинок, «тривимірних» паралелепіпедів [26–31]. Таким чином, в теперішній час стає можливим вирощування ВТНП-кристалів практично будь-якої бажаної форми.

Природа РЗЕ суттєво впливає на процеси кристалізації із розплавів. Зокрема, введення «легких РЗЕ» може викликати низку взаємопов'язаних подій: підвищення «геометричної» стабільності R123 фаз, підвищення термічної і термодинамічної стабільності R123 фаз, підвищення температури перитектичного розпаду і збільшення ентальпії розчинення R123 фаз в розплаві, підвищення розчинності РЗЕ і зменшення нахилу кривої ліквідуса поблизу температури перитектичного розпаду, зменшення в'язкості і прискорення дифузії компонентів в розплаві. В результаті R123

фази з «легкими» РЗЕ (особливо Nd, Sm) повинні демонструвати при заданому ступені переохолодженні розплаву більш високі швидкості кристалізації в порівнянні з «важкими» РЗЕ (Y, Yb тощо), що полегшує одержання більш крупних кристалів Nd123, Sm123 і т.д [19,22]. Передбачувані закономірності у швидкості росту R123 фаз з різними РЗЕ дійсно реалізуються на практиці, що видно із порівняння швидкостей росту вздовж напрямку витягування кристалів, що вирощені за модифікованим методом Чохральського: 0,075–0,108 мм/ч (Y123, повітря), 0,1 мм/год (Pr123, повітря), 0,16 мм/год (Y123, кисень), 0,24 мм/год (Nd123, повітря). Легування розплаву Sm і Nd при зростанні Y123 було використане для прискорення зростання кристалу змішаної (Y, РЗЕ) 123 фази.

На жаль, переваги використання «легких» РЗЕ при вирощуванні монокристалів і одержанні «розплавної» кераміки поєднуються зі складністю контролю хімічного складу продуктів пов'язану з існуванням катіонної нестехіометрії R123 фаз з «легкими РЗЕ». Лише для точкової Y123 фази можливий спрощений розгляд процесу кристалізації в рамках квазібінарної системи « Y_2BaCuO_5 – $Ba_3Cu_5O_8$ ». Для систем з областями твердих розчинів фігуративна точка C° (рис.1) вихідного складу потрапляє із області розплава L чи двофазної області 422-L (PrBaO 3-L) перитектичного розплаву (TB) [32], що містить при підвищених температурах частинки «вторинних фаз», у двофазну область R123ss-L, в якій склад рівноважних твердої (CSSi) і рідкої (CLi) фаз пов'язаний рівноважними конодами при температурі $T \text{ } S < TB$ (температура TB вище температури перитектичного розпаду TP).

Збільшення об'єму одержуваних монокристалів в 1000 разів, що відбулось за 15 років, і значне підвищення їх досконалості стало можливим за рахунок модифікованого методу Чохральського (витягування затравки із

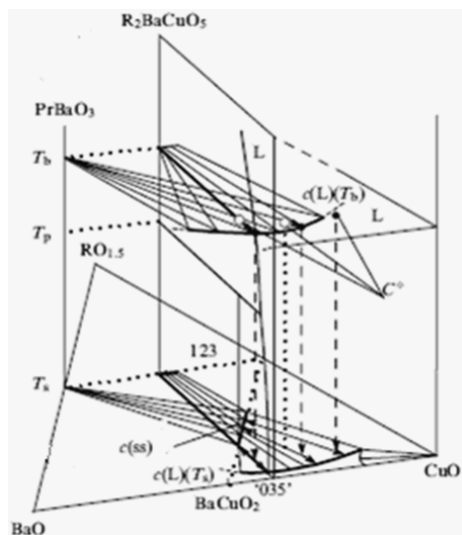


Рис.1. Надсолідусні фазові діаграми і ріст монокристалів ВТНП [1]

переохолодженого розплаву, методи SRL-CP (Solute-rich-liquid-crystal-pulling) і TSSG (Top-seeded-solution-growth)). Цей метод універсальний і дозволяє вирощувати крупні монокристали практично будь-якої фази R123, а також твердих розчинів. Таким чином, прогрес у технологіях вирощуванні монокристалів очевидний [1,19].

В останній час найбільша увага приділяється розробці методів росту «екзотичних» кристалів ВТНП і монокристалічних «вусів» ВТНП. Відомо, що подібні кристали демонструють унікальні електрофізичні і механічні властивості [33].

Наприкінці можна сказати, що основні проблеми при синтезі монокристалів пов'язані як з особливостями

будови цих купратів (пошаровий характер структури, фазові переходи), так із особливостями їхнього хімічного складу і поведінки (не стехіометрія по кисню, змінна валентність основних елементів, реакційна здатність, ін конгруентне плавлення). Особливе місце при цьому посідає проблема інертного контейнера. Практично з усіма, зазвичай використовуваними матеріалами тигля – Ni, Pt – розплави вступають у реакцію, частково розчиняючи матеріал тигля, погіршуючи при цьому якість кристалів [6].

Найменша взаємодія спостерігається у випадку Au, Pt, MgO, і (Zr, Ti). Мікросондові дослідження хімічного складу областей розплаву, що примикає до стінок тиглей із оксидних матеріалів, показали наявність сполук з домішками Y, Cu. У випадку використання Pt-тиглей утворюються платинати – купрати.

Для вирощування монокристалів R123 передбачається перспективним вести пошук матеріалів тигля, що виключають забруднення розплаву серед тугоплавких оксидів на основі Y_2O_3 .

Однак, незважаючи на велику схожість високотемпературних надпровідних купратів — одна початкова структура (перовскіт), наявність лужноземельних металів, нестехіометричність складів — кожний матеріал потребує індивідуального підходу при розробці методики одержання його у вигляді монокристалу.

Список використаної літератури

1. Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. — 2000. — Т. 89., Вып. 1. — С.1–34.
2. Синтез монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ для получения стандартного образца / В.И. Пудов, А.С. Соболев, С.В. Наумов и др. // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2008». — 2008. — С. 54.
3. Izumi F. Crystal Structure and Phase Equilibria / Izumi F., Takayama-Muromachi E. // High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology (Ed. D Shi) (Oxford: Pergamon Press, 1995). — P. 81.
4. Zhu Y. Structural Defects in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors / Zhu Y. // High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology (Ed. D Shi) (Oxford: Pergamon Press, 1995). — P. 199.

5. Erb A. In-situ resistivity measurements during the oxygenation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals / Erb A., Greb B., Muller-Vogt G. // *Physica C*. — 1996. — V. 259. — P. 83–91.
6. Демьянец Л.Н. Високотемпературные сверхпроводники: получение монокристаллов / Л.Н. Демьянец // *Успехи физических наук*. — 1991. — Т. 161. — P. 71–137.
7. Direct observation of electronic anisotropy in single-crystal YBaCuO / Dinger T.K., Worthington T.K., Gallagher W.J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — V. 58. — P. 2687–2690.
8. Growth and characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals / Katayama-Yoshida H, T. Yonezawa T., H. Hirooka H. et al // *Physica C: Superconductivity*. — 1988. — V. 153–155. — P. 425–426.
9. Kunihiko Oka. Crystal growth of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (RE=Y, La, Pr, Nd and Sm) by the travelling-solvent floating-zone method / Kunihiko Oka and Toshimitsu Ito // *Physica C*. — 1994. — V. 227. — P. 77–84.
10. Krabbes G. Modified melt crystallization processes for improved RE-123 based bulk materials (RE=Y, Nd) / Krabbes G., Schatzle P., Bieger W., Fuchs G. // *Applied Superconductivity*. — 1998. — V. 6. — P. 61.
11. Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystals / Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Siegrist T. et al. // *Nature (London)*. — 1987. — V. 328. — P. 601–603.
12. Kunihiko O. Preparation of $\text{Ln}_{2-x}\text{CexCu}_4\text{O}_{10-\delta}$ single crystals (Ln = Nd, Sm) by a modified flux flow method / Kunihiko O., Toshimitsu I. // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — V. 227. — P. 77.
13. Kakimoto K. Melt growth processing of RE123 superconductive oxides / Kakimoto K., Shiohara Y. // *Applied Superconductivity*. — 1996. — V. 4. — P. 519.
14. Scheel F. Phase diagrams and crystal growth of oxide superconductors / Scheel F., Hans J., Licci F. // *Thermochimica Acta*. — 1991. — V. 174. — P. 115–120.
15. Wolf Th. Crystal growth mechanisms and growth anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ crystals / Wolf Th. // *J. Cryst. Growth*. — 1996. — V. 166. — P. 810–815.
16. Получение, структура и свойства монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ / М.Е. Головчанский, В.А. Марченко и др. // Тез. докл. VII Всес. конф. по росту кристаллов. — М., 1988. — Т. II. — С. 396–397.
17. Wan R.X. A method for preparing superconducting single crystals $\text{Ba}_2\text{GdCu}_3\text{O}_{7-y}$ / Wan R.X., Zhao G.M., Tang X.M. // *J. Appl. Phys.* — 1988. — Vol. 64. — P. 3754–3755.
18. Недилько С.А. Високотемпературна надпровідність / С.А. Недилько, О.Г. Дзязько, М.А. Зеленько. — К., 2010. — 191 с.
19. Третьяков Ю.Д. Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганатов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин, Д.В. Перышков // *Успехи химии*. — 2004. — Т. 73. — Вып. 9. — С. 954–970.
20. Growth of Large Isometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystals from Coexisting Region of Solid with Melt in Y_2O_3 Crucibles / Asaoka H., Takei H., Iye Y. // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1993. — V. 32. — P. 1091–1096.
21. Shiohara Y. Crystal growth of bulk high-Tc superconducting oxide materials / Shiohara Y., Endo A. // *Mater. Sci. Eng.* — 1997. — V. 19. — P. 1–89.
22. Yao X. Large REBCO single crystals: growth processes and superconducting properties / Yao X., Shiohara Y. // *Supercond. Sci. Technol.* — 1997. — V. 10. — P. 249–259.
23. Quasi-binary phase diagram of $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ — $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ system / Kambara M., Nakamura M., Shiohara Y. // *Physica C*. — 1997. — Vol. 275. — P. 127–133.
24. Namikawa Y. Growth rate anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals in the pulling method / Namikawa Y., Shiohara Y. // *Physica C*. — 1996. — V. 268. — P. 1–13.
25. Egami M. Fabrication of round shape $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystal by automatic crystal pulling / Egami M., Shiohara Y. // *Adv. Supercond.* — 1997. — V. IX. — P. 809–812.
26. Zhang H. Study on $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ whisker-like crystals and their morphology / Zhang H., Wang G., Wu H. // *J. Cryst. Growth*. — 1995. — V. 154. — P. 293–296.
27. Aswal D.K. Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystals grown from charges containing silver nitrate / Aswal D.K., Gupta S.K., Gadkari S.C., Sabharwal S.C. // *Supercond. Sci. Technol.* — 1995. — V. 8. — P. 710–717.
28. Liang R. Growth and properties of superconducting YBCO single crystals / Liang R., Dosanjh P., Bonn D.A., Baar D.J., Carolan J.F. // *Physica C*. — 1992. — V. 195. — P. 51–58.
29. Os'kina T.E. A new method of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single-crystal growth in Al_2O_3 crucibles with layered protective covers / Os'kina T.E., Wehler D., Piel H., Roth R., Tretyakov Yu.D. // *Physica C*. — 1995. — V. 242. — P. 85–89.

30. Erb A. BaZrO₃: the solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high-T_c superconductors REBa₂Cu₃O_{7-δ}; RE = Y, Pr / Erb A., Walker E., Flukiger R. // Physica C. — 1995. — V. 245. — P. 245–251.

31. Schneemeyer L.F. Superconductivity in YBa₂Cu₃O₇ single crystals / Schneemeyer L.F., Waszczak J.V., Siegrist T., Van Dover R.B., Rupp L.W., Batlogg B., Cava R.J., Murphy D.W. // Nature (London). — 1987. — V. 328. — P. 601–603.

32. Mizokawa T. Angle-resolved photoemission study of insulating and metallic Cu-O chains in PrBa₂Cu₃O₇ and PrBa₂Cu₄O₈ / Mizokawa T., Kim C., Shen Z.X., Ino A., Yoshida T, Fujimori A, Goto M., Eisaki H. // Phys Rev Lett. — 2000. — V. 85. — P. 4779–4782.

33. Shiohara Y. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneider, L. Eyring, M.B. / Shiohara Y., Goodilin E.A. // Maple. Amsterdam: Elsevier Science. — 2000. — V. 30. — P. 67–221.

Надійшла до редколегії 27.05.2011.

© Войтенко Т.А., 2012

УДК 546.64'43'65'56'21+538.945

Н.В. Маркова, В.В. Приседский (ДонНТУ)

СЛАБО СВЯЗАННЫЙ КИСЛОРОД В КУПРАТЕ БАРИЯ–ИТТРИЯ, НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОМ ПО КАТИОНАМ И ЛЕГИРОВАННОМ Nd, Sm И Gd

Твердофазным методом синтезированы керамические образцы состава Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu₃O_x и YBa_{2-y}R_yCu₃O_x (R = Nd, Sm, Gd). Определены области гомогенности изучаемых купратов, нестехиометричных по соотношению крупных катионов в узлах Y и Ba. Впервые выявлено наличие в купрате бария-иттрия, нестехиометричном по катионам, дополнительной составляющей кислородной нестехиометрии, которая отличается от обычно наблюдаемой в сверхпроводниковых купратах значительно большей скоростью релаксации. Установлены параметры кинетики релаксации кислородной нестехиометрии в процессах изотермического окисления и восстановления образцов.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, купрат, кислородная нестехиометрия, редкоземельный элемент, слабо связанный кислород.

Твердофазным методом синтезовано керамічні зразки складу Y_{1+y}Ba_{2-y}Cu₃O_x і YBa_{2-y}R_yCu₃O_x (R = Nd, Sm, Gd). Визначено області гомогенності купратів, що вивчаються, нестехіометричних за співвідношенням крупних катіонів у вузлах Y і Ba. Вперше виявлено наявність в купраті барій-ітрію, який нестехіометричний за катіонами, додаткової складової кисневої нестехіометрії, яка відрізняється від зазвичай спостережуваною в надпровідникових купратах значно більшою швидкістю релаксації. Встановлено параметри кінетики релаксації кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення і відновлення зразків.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, купрат, киснева нестехіометрія, рідкоземельний елемент, слабо зв'язаний кисень.

Особенностью оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе купратов является значительная кислородная нестехиометрия и ее влияние на структуру и электрофизические свойства [1–2]. В зависимости от температуры и парциального давления кислорода индекс x в купрате бария-иттрия YBa₂Cu₃O _{x} (YBCO) изменяется в пределах $6,2 < x < 7,0$, а в метастабильном состоянии — от 6,0 до 7,0 [3–6]. Было установлено, что общее содержание кислорода в купрате бария-иттрия состоит из прочно связанного

оксидного кислорода (количество которого постоянно и равняется 6,0 моль атомов кислорода на одну формульную единицу YBCO) и ответственного за нестехиометрию слабо связанного кислорода (на долю которого приходится вся переменная часть индекса x): $x = 6,0 + \delta$ [5]. Одним из возможных путей для лучшего понимания высокотемпературной сверхпроводимости является изучение влияния гетеровалентных замещений катионов в структуре RBa₂Cu₃O _{x} . Гетеровалентные замещения являются удобным способом влияния на кислородную нестехио-