

538.945

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ: ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Л. Н. Демьянец

(Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	71
2. Строение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с $T_c > 10$ К	74
3. Получение монокристаллов ВТСП	84
3.1. Монокристаллы на основе La_2CuO_4 . 3.2. Монокристаллы $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$). 3.3. Монокристаллы сверхпроводящих фаз в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O . 3.4. Монокристаллы $\text{M}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+d}$ ($\text{M} = \text{Nd, Sm, Eu}$). 3.5. Монокристаллы Т1-купратов. 3.6. Монокристаллы сложных купратов. 3.7. Монокристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. 3.8. Монокристаллы $\text{BaPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Bi, Sb}$)	
4. Заключение	134
Список литературы	137

1. Введение. Открытие в 1986г. высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в классе лантан-щелочноземельных купратов [1] стимулировало мощный поток исследований по поиску, синтезу и определению физических характеристик огромного числа различных оксидных соединений, главным образом, на основе купратов меди.

Первым результатом такого широкого поиска явилось обнаружение сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [2]. На сегодняшний день переход в сверхпроводящее состояние при температурах выше 30 К зафиксирован более чем в двух десятках структурных типов слоистых купратов, показанных в табл. I (см. далее); составы для большинства соединений приведены по монокристалльным данным [1—42]. В таблицу включены оксидные сверхпроводники с $T_c > 10$ К. Среди них основную массу составляют различные купраты, и лишь три сложных оксида не содержат меди. Два первых из указанных в таблице оксидных соединений с относительно невысокими значениями T_c относятся к более раннему, «спокойному» периоду исследования ВТСП — это Li-шпинель и висмутат-плюмбат бария с $T_c \gtrsim 10$ К. Показанные ниже сложные купраты — объекты интенсивного исследования трех последних лет.

Сообщение Мишеля с соавторами [20] и Акимитсу с соавторами [21] о сверхпроводимости в системе Bi-Sr-Cu-O с T_c от 7 до 22 К положило начало широкому исследованию сверхпроводящих материалов, не содержащих РЗЭ. Резкое увеличение T_c до 120 К было достигнуто усложнением состава ВТСП (добавлением кальция) в системах Bi-Sr-Ca-Cu-O [22].

Следующее повышение температуры перехода в сверхпроводящее состояние было получено в Т1-щелочноземельных купратах [29, 34—37],

Таблица I. Оксидные сверхпроводники с $T_c \geq 10$ К

Система	Соединение	T_c , К	Литература
Li—Ti—O	$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$ ($0,35 \leq x \leq 0,2$)	13,7	[3]
Ba—Pb—Bi—O	$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0,25$)	13,4	[4—6]
Ba—K—Bi—O	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($x \sim 0,40$)	30	[7, 8]
La—Cu—O	$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \leq 0,08$)	15	[10]
La—Sr—Cu—O	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)	36	[1, 11]
Nd—Ce—(Sr)—Cu—O	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 0,15$)	24	[12]
(Nd = Pr, Sm)	$\text{Nd}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ ($x=0,41$, $y=0,27$)	28	[13—15]
Y—Ba—Cu—O	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123)	92	[2, 9, 16]
(Y = Ln)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3,5}\text{O}_{7,5}$ (247)	40	[17]
	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (248)	82	[18]
	1) $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1+n}\text{Cu}_n\text{O}_y$:		[5, 6, 19—28]
Bi—Sr—Ca—Cu—O	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) ($n=1$)	10 (20)	[20, 21]
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212, 4334) ($n=2$)	80—85	[22, 23]
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) ($n=3$)	120	[24—26]
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (2234) ($n=4$)	<120	[27]
	2) $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$:		[29, 30]
Tl—Ba—Ca—Cu—O	$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ (1201) ($n=1$)	10	
	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (1212) ($n=2$)	78—80	
	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (1223) ($n=3$)	110—120	
	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ (1234) ($n=4$)	120	
	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$ (1245) ($n=5$)	106—118	
	$(\text{Tl}, \text{Pb})\text{Ba}_2\text{CaCu}_6\text{O}_{15}$ (1256) ($n=6$)	70	[31]
Tl—Pb—Sr—La—Ln— —Ce—Cu—O	$(\text{Tl}, \text{Pb})(\text{Sr}, \text{La})_2(\text{Ln}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_9$ (1222)	17	[32]
(Ln = Nd, Gd, Y)	3) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$:		[29, 33—36]
Tl—Ba—Ca—Cu—O	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{8+\delta}$ (2201) * ($n=1$)	80	
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) * ($n=2$)	108	
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) * ($n=3$)	116—120	
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (2234) * ($n=4$)	102	
Bi—Sr—Ln—Cu—O	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (2222)	23—30	[37]
(Ln = Sm, Eu, Gd)	$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ce})_2(\text{Gd}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$		[38]
Tl—Ba—Ln—Cu—O	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ (2222)		[37]
(Ln = Sm, Eu, Gd)			
Pb—Y—Sr—Cu—O	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	70	[39]
	$(\text{Pb}, \text{Bi})_2(\text{La}, \text{Sr})_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	32	[40]
Ln'—Ln''—Ba—Cu—O	$(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	25—43	[41]
(Ln' = Nd, Sm, Eu Ln'' = Ce)	($\times 3 = \text{Eu}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_x$)		
Ln—Sr—Ca—Cu—Pb—O	$(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Sr}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Pb}_y)\text{O}_{7-\delta}$ (123)	17	[42]
	($0,25 \leq x \leq 0,35$, $y=0,65$)		

также не содержащих РЗЭ. В этом семействе первоначально были идентифицированы три фазы, ответственные за сверхпроводимость при 85, 95—108, 114—125 К. К настоящему времени известно одиннадцать Тl-соединений с разными структурными типами (СТ). Среди соединений, пока-

занных в табл. I, повторяющиеся структурные типы наблюдаются лишь у Tl- и Bi-соединений со вдвоенными Tl(Bi)-слоями—фазы 2201, 2212, 2223, 2234 (такие фазы отмечены звездочками). Остальные соединения характеризуются индивидуальными структурными типами, отличающимися по последовательности, типу упаковки, числу на элементарную ячейку и химическому составу слоев (слои M, MO, MO₂, O₂ и т. д.) Следует отметить, что химический состав соединений, показанных в таблице, может быть существенно усложнен за счет введения различных изоморфных примесей (в качестве таковых на сегодняшний день опробованы почти все химические элементы периодической системы). Если такие изоморфные замещения не приводят к изменению структурного типа, то они и не показаны в таблице. Исключением можно считать изоструктурные соединения, в которых один из химических элементов матрицы замещен полностью (Tl- и Bi-изоструктурные соединения показаны отдельно).

Развитие химии ВТСП и поиск новых соединений идет по пути усложнения химического состава и конструирования соединений, сочетающих в своей структуре фрагменты уже известных сверхпроводящих купратов. Характерными примерами могут служить соединения $(Y_{1-x}Ca_x)Sr_2 \cdot (Cu_{3-y}Pb_y)O_{7-\delta}$ [42], $Tl_2Ba_2(Ln_{1-y}Ce_y)_2Cu_2O_{10}$ [37], $(Tl, Pb)M_2M'_2Cu_2O_9$ ($M = Sr_{1-x}La_x$, $M' = Ln_{1-y}Ce_y$, $Ln = Nd, Gd, Y$) [32]. Первое соединение, несмотря на сложный химический состав, относится к структурному типу 123 ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), второе содержит в своей структуре фрагменты фазы Tl-2212 и $(Nd, Ce, Sr)_2CuO_4$, последнее — фрагменты фазы Tl-1212 и $(Nd, Ce, Sr)_2CuO_4$. Эти фазы указаны в таблице как индивидуальные структурные типы.

При исследовании каждой из систем в табл. I на первом этапе основной задачей было выделение индивидуальных фаз из многофазного поликристаллического материала и идентификация фаз, ответственных за сверхпроводимость. С развитием работ все более важное значение приобретает проблема получения монокристаллических образцов. Объемные монокристаллы необходимы для понимания и развития ряда направлений в исследовании явления сверхпроводимости. В первую очередь это: а) определение анизотропии свойств,— анизотропии проводимости, величин критических токов, критических магнитных полей и т. д. б) сравнение основных характеристик моно- и поликристаллических материалов с целью выяснения природы сверхпроводимости, роли дефектов, межзеренных границ, двойниковых границ и т. д., в) получение достоверных данных по кристаллохимии сверхпроводящих материалов с целью определения оптимальных путей поиска новых более эффективных сверхпроводников.

Предлагаемый обзор посвящен анализу методов и условий получения монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников.

Обзор охватывает работы, выполненные со времени открытия ВТСП (конец 1986 г.) по первую половину 1990 г.

«Пик» исследований по росту монокристаллов относится к периоду 1988 — начало 1989 г.; это время, когда стали известны основные химические составы ВТСП, их структуры, и были найдены пути получения монокристаллов. В последующий период количество оригинальных публикаций значительно сократилось. После этапа поиска возможностей получения монокристаллов ВТСП наступил этап углубленного исследования механизма роста, путей улучшения качества кристаллов на базе модернизации уже известных методик.

Обзор по методам и результатам исследований по росту кристаллов предваряет краткое описание строения основных структурных типов

ВТСП, поскольку особенности их строения (слоистый характер, структурная близость различных СТ, легкость двойникования, наличие модулированных структур и др.) определяют сложность получения их в виде монокристаллов.

2. Строение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с $T_c > 10$ К. Структуры интенсивно исследуемых в последние годы высокотемпературных сверхпроводников оказались производными от хорошо известных структурных типов перовскита ABO_3 или слоистого перовскита K_2NiF_4 . В данном обзоре приведено лишь общее описание основных принципов строения этих соединений, без анализа деталей структур — искажений полиэдров, заселенности позиций, типов двойникования и т. д.

Описание основных структурных типов дано в объеме, необходимом для более наглядного восприятия материала по росту монокристаллов обсуждаемых ВТСП. Для всех структур указана исходная матрица, последовательность чередования слоев, принцип образования элементарной ячейки, тип медь-кислородного полиэдра (в случае купратов).

● $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. Исходная матрица — моноклинный BaBiO_3 , полупроводник. Калий изоморфно замещает Ba (рис. 1), при $0,04 < x < 0,25$ твердые растворы характеризуются ромбической симметрией, сверхпроводимостью обладают твердые растворы с $0,25 \leq x \leq 0,40$ с кубической симметрией [8, 7].

● $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. При той же исходной матрице замещение Bi на Pb приводит к образованию твердых растворов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Сверхпроводник $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ был открыт в 1975 г. [4]. Сверхпроводящие свойства обнаруживают твердые растворы в достаточно узком интервале значений x : $0,05 \leq x \leq 0,25$, максимальная T_c наблюдается при $x \sim 0,25$. При $x \sim 0,35$ проводимость носит металлический характер, конечный член ряда BaBiO_3 — полупроводник. Тот же структурный тип характерен для Sb-замещенной разновидности, однако T_c в этом случае значительно ниже — 3,5 К. Сверхпроводимостью обладают соединения с $x < 0,35$; элементарная ячейка тетрагональная, $a = 6,028$ Å, $c = 8,511$ Å [43]. Для поликристаллического материала при $0,35 \leq x \leq 0,40$ симметрия кубическая, $a = 4,254$ Å ($x = 0,40$).

● $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Исходная матрица — ромбический La_2CuO_4 , который при температурах выше $\sim 530^\circ$ С переходит в тетрагональную модификацию. Переход в тетрагональную фазу инициируется также частичным замещением La—Sr ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x \leq 0,1$ [44, 45]). Высокотемпературным сверхпроводником является тетрагональная фаза с $x \leq 0,25$, T_c максимальна (36 К) при $x = 0,16$. Температура сверхпроводящего перехода сильно зависит от содержания стронция и в меньшей степени — от стехиометрии по кислороду. Соединения рассматриваемых составов относятся к структурному типу слоистого перовскита K_2NiF_4 , в основе структуры — связанные общими вершинами октаэдры $[\text{CuO}_6]$, ромбическое искажение определяется поворотом октаэдров. Атомы La и Cu образуют чередующиеся в последовательности... $\text{LaO—CuO}_2\text{—LaO—LaO—CuO}_2\text{—...}$ металл-кислородные слои, перпендикулярные оси С, атом Cu окружен 6 атомами кислорода (рис. 2).

Высокотемпературным сверхпроводником может быть и фаза $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ при введении дополнительного количества атомов О. ВТСП-фаза $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ обладает ромбической симметрией, пр. гр. $Fmmm$ [10, 46] (для $0 \leq \delta \leq 0,08$) или $Cmca$ [47] (для $\delta = 0,032$) в отличие от тоже ромбической, полупроводниковой фазы La_2CuO_4 с пр. гр. $Bmab$ [10].

● $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. В предыдущем рассмотренном купрате замещение одного из элементов матрицы проводилось на элемент с меньшей валентностью ($\text{La}^{3+} - \text{Sr}^{2+}$, дырочная проводимость), в Nd-системе сверхпроводимость возникает при двух вариантах замещения: на элемент с большей типичной валентностью ($\text{Nd}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$, электронная проводимость)

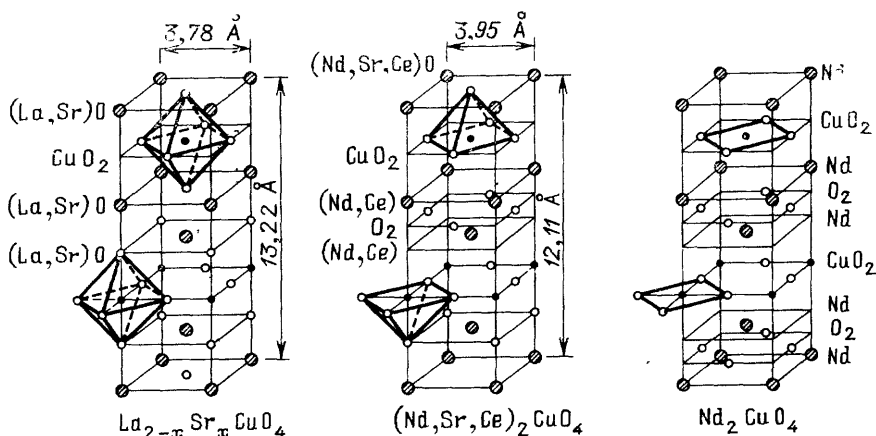


Рис 2. Структурные типы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ и Nd_2CuO_4 (по данным [1, 11, 15])

либо на Ce^{4+} и Sr^{2+} одновременно. Трансформация исходной матрицы Nd_2CuO_4 [13] видна из рис. 2. Осрбенность исходной структуры Nd_2CuO_4 — наличие слоев CuO_2 из квадратов $[\text{CuO}_4]$, между которыми располагаются пакеты слоев $\text{Nd} - \text{O}_2 - \text{Nd}$, координационное число меди в Nd_2CuO_4 равно 4. В Nd (Ce, Sr)-замещенном купрате к.ч. Cu равно 5. Трех-слойные пакеты $\text{Nd} - \text{O}_2 - \text{Nd}$ размещены между CuO_2 -слоями, сложенными основаниями пирамид $[\text{CuO}_5]$. Метрические размеры ячеек близки [15].

● $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123). В результате разделения позиций, занятых атомами Ba и Y в перовскитовой подрешетке, элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ утраивается по оси с (рис. 3). В зависимости от содержания кислорода x и температуры возможны две полиморфные модификации 123 — тетрагональная при $x \lesssim 6,5$ и ромбическая при $6,5 \lesssim x \lesssim 7$. Высокотемпературным сверхпроводником является ромбическая ($Pmmm$) фаза, при уменьшении числа атомов кислорода степень ромбического искажения уменьшается, и при $x \sim 6,5$ фаза становится тетрагональной ($P4/mmm$). Кислород-дефицитная тетрагональная фаза является полупроводником. Структурный фазовый переход относится к переходам типа порядок—беспорядок. При нагревании выше 540°C при давлении до 1 атм начинается потеря кислорода и при $900\text{--}950^\circ\text{C}$ $x = 6$. Чем выше внешнее давление O_2 , тем выше температура перехода из ромбической в тетрагональную фазу [48]. По данным [49], обратимый фазовый переход

имеет место при 575 °С. В Y—Ba, как и в La—Sr-купрате структурный фазовый переход происходит, когда меняется число носителей: увеличение x в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при переходе от ромбической к тетрагональной симметрии, уменьшение δ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при переходе тетрагональный-ромбический. Координационное число меди равно 5 — пирамида, основания пирамид обращены к Y-слою.

При общей формуле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 1$, рассматриваемые соединения составляют гомологическую серию, члены которой отличаются по содержанию кислорода в Cu—O цепочках вдоль оси b [50] (рис. 3).

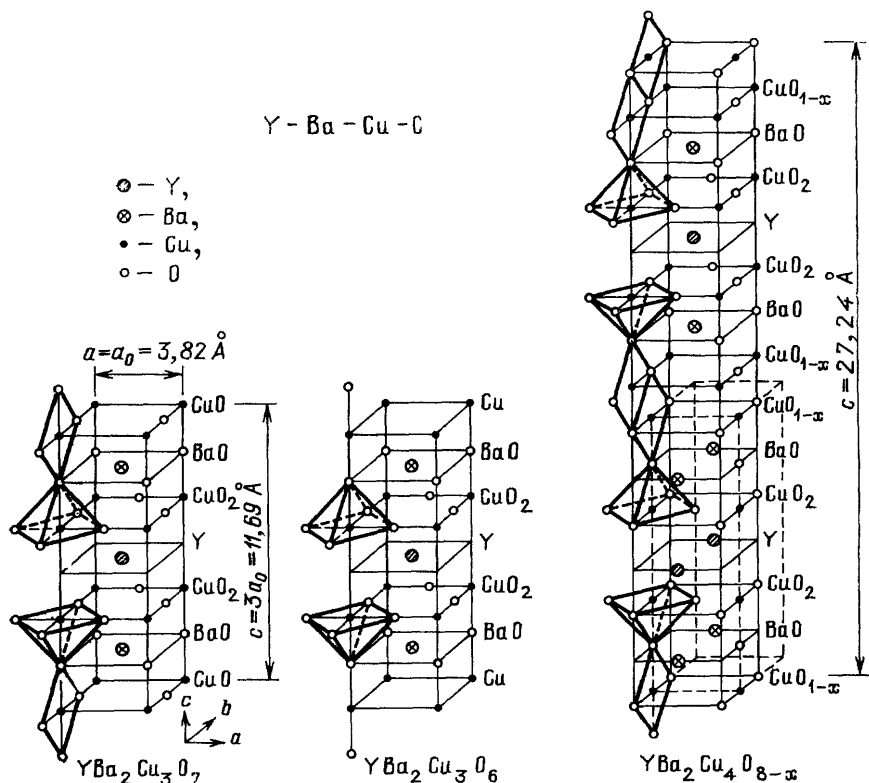


Рис. 3. Структурные типы Y—Ba-купратов [16—18]

При всех вариациях содержания кислорода Cu (2) всегда имеет к.ч. 5 (пирамида), тогда как для Cu(1) к.ч. равно 4 или 2 (квадрат или гантель). Слои CuO_2 переложены слоями Y.

На основе соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ были получены фазы, отличающиеся наличием дополнительных Cu-слоев [17, 18]. В структуре 124 дополнительный слой CuO_2 образуется при сдвиге субъячейки типа 123 на $1/2$ по оси b (рис. 3), элементарная ячейка 124 имеет параметр $c = 27,24 \text{ \AA}$.

В соединении 12(3,5) или 247 элементарная ячейка складывается из 4-х блоков типа 123, сменяющих друг друга вдоль оси b в последовательности: блок 123 \rightarrow сдвиг на $1/2$ по $b \rightarrow$ трансляция по $c \rightarrow$ сдвиг на $1/2$ па $-b$.

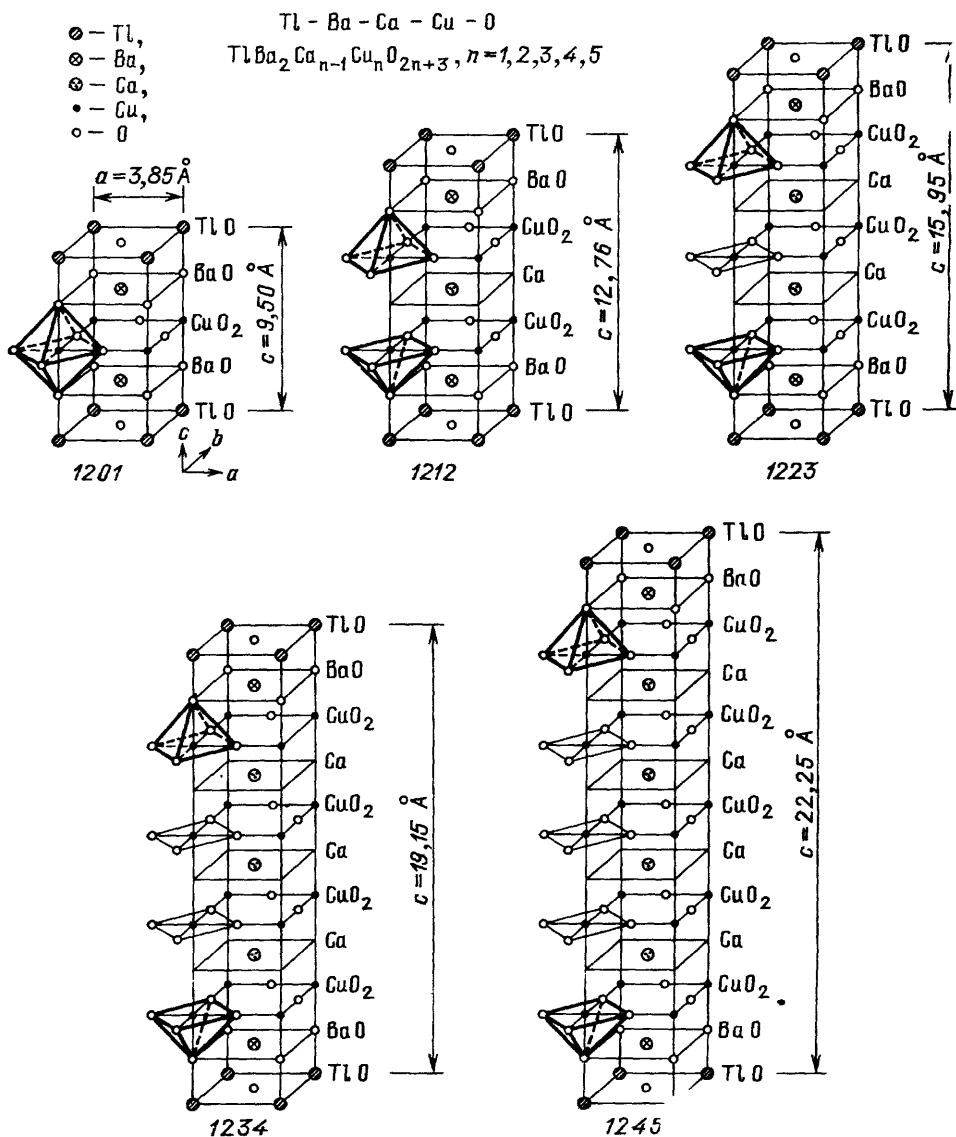


Рис. 4. Структурные типы Tl-фаз $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$; $c = 6,3 + 3,2 n$

● Bi, Tl-ВТСП. Исторически первыми были открыты Bi-сверхпроводники, позднее были обнаружены Tl-ВТСП, дающие две гомологические ветви — с одиночными и спаренными TlO-слоями и с последовательно возрастающим числом Cu—O-слоев.

Bi- и Tl-содержащие слоистые структуры можно описать общей формулой: $(\text{A}^{\text{III}}\text{O})_x\text{A}^{\text{II}}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$, где $\text{A}^{\text{III}} = \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Bi} + \text{Pb}, \text{Bi} + \text{Tl}, \text{Tl} + \text{Pb}$, $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}$. Эти тетрагональные соединения имеют, как упоминалось выше, две гомологические серии с $x = 1$ или 2 для Tl и $x = 2$ для Bi [51]. Серия структурных типов для ряда с $x=1$, полученных трансформацией исходной матрицы $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$, показана на рис. 4. Структуры

сложены перовскито-подобными блоками, содержащими 1, 2 или 3 плоскости CuO_2 , разделенными одним или двумя TlO -слоями. Координационный полиэдр Cu в крайнем члене ряда $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ — октаэдр, при введении (рис. 4) дополнительных Cu—O -слоев образуется пакет из двух CuO_2 -слоев, сложенных основаниями пирамид $[\text{CuO}_5]$, между которыми появляется слой из атомов Ca (структура 1212). При дальнейшем увеличении числа CuO_2 -слоев (и одновременно Ca -слоев) дополнительные слои с чередованием $\text{Ca—CuO}_2\text{—Ca—}$ размещаются между теми

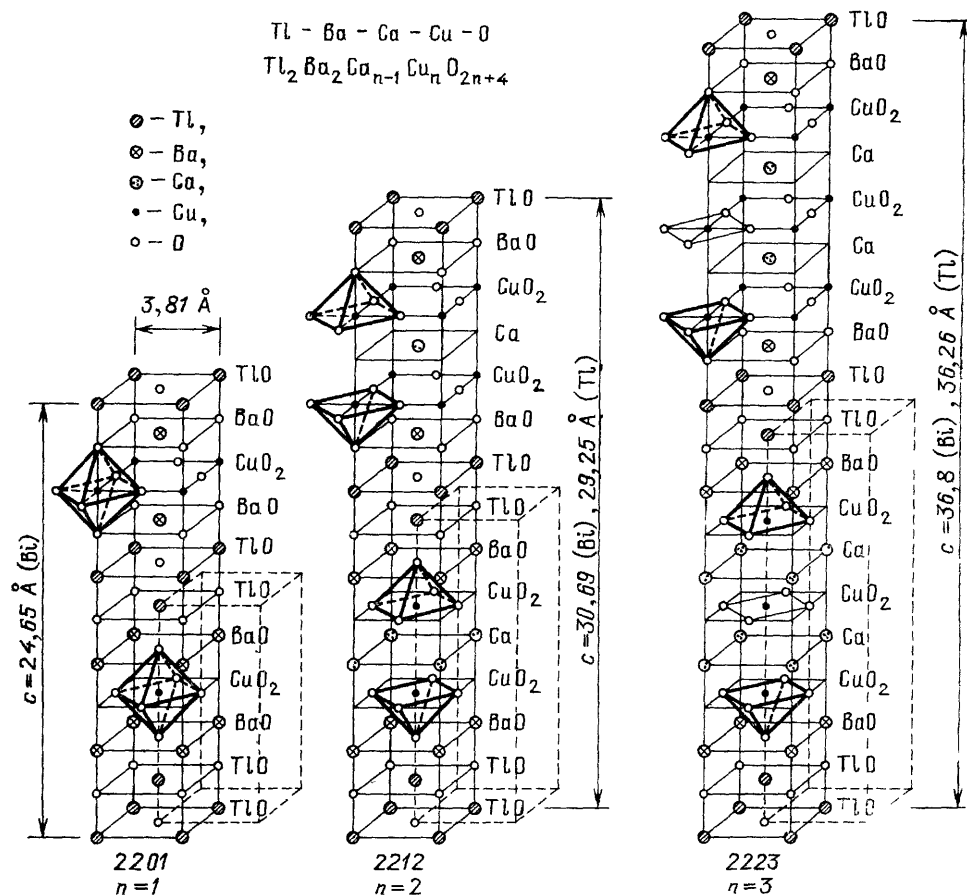


Рис 5 Структуры Tl(V) -фаз $\text{Tl}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $c = 16,4 + 6,4 n$ (по данным [19, 55, 56])

же CuO_2 -слоями, сложенными основаниями $[\text{CuO}_5]$ -пирамид. Элементарная ячейка «раздвигается», и при сохранении параметра a (3,85 Å) параметр c последовательно возрастает: $c = 6,3 + 3,2 \text{ Å}$ (для однослойных по Bi (Tl) структур) [51].

Попытки дальнейшего модифицирования структур на основе Tl -купратов с одиночными слоями привели к открытию нового семейства Tl—1222 (см. табл. I), в котором повторяющийся блок сложен из последовательно уложенных слоев $\text{TlO—MO—CuO}_2\text{—M'—O}_2\text{—M'—CuO}_2\text{—MO—TlO}$, где $\text{M} = \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x$, $\text{M}' = \text{La}_{1-y}\text{Ce}_y$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$). Параметры тетрагональной ячейки таких фаз составляют $a = 3,846 \text{ Å}$, $c = 29,436 \text{ Å}$

(состав $Tl(Sr_{0,6}La_{0,4})_2(Gd_{0,85}Ce_{0,15})_2Cu_2O_z$) $a = 3,848 \text{ \AA}$, $c = 29,413 \text{ \AA}$ (состав $(Tl_{0,5}Pb_{0,5})(Sr_{0,8}La_{0,2})(Gd_{0,85}Ce_{0,15})Cu_2O_z$ [32]). В структуре таких фаз четко выделяются блоки, характерные для Tl-фаз типа Tl-1212 и Ce, Sr-замещенного купрата неодима (сетки $M' - O, - M'$).

Соединения со вдвоенными Tl-слоями $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ также образуют гомологический ряд, каждый последующий член формально может быть получен добавлением $CaCuO_3$ (слой CuO_2 — слой Ca), число слоев по данным электронной микроскопии может достигать 6 [29, 52—54]. Аналогичные по строению фазы образуются в Bi—Sr—Ca—Cu—O системе,

В простейшей структуре со вдвоенными Bi (Tl)-слоями (структура 2201) Cu—O-слои сложены из искаженных октаэдров $[CuO_6]$, как и в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Увеличение числа Cu—O-слоев в ячейке сопровождается увеличением числа Ca-слоев — прокладок, примыкающих к CuO_2 -слоям, образованным основаниями CuO_5 -пирамид (структура 2212), как и в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 5).

В соединении 2223 сохраняются два таких пирамидальных слоя, но между ними добавляется еще один слой, сложенный плоскими квадратами CuO_4 (медь с к.ч. 4), отделенный от пирамидальных слоев состава CuO_2 Ca-слоями. При дальнейшем увеличении числа Cu—O-слоев состав соединения должен отвечать соотношению основных элементов 2234. Такое соединение не выделено пока в виде монокристаллов, но можно полагать, что его структура подобна таковой для 2223, только центральный слой CuO_2 замещен двумя такими же слоями, разделенными плоскостями, содержащими атомы Ca и вакансии O [56], параметры такой ячейки составят $a = 3,853$, $c = 41,98 \text{ \AA}$ [57].

В рассматриваемом семействе элементарные ячейки строятся при смещении повторяющегося набора плоских сеток на $1/2(a + b)$, с увеличением числа Cu—O-слоев последовательно возрастает параметр c : 24,65 (Bi-2201)—30,69 (Bi-2212) $\sim 36,8 \text{ \AA}$ (Bi-2223) в случае Bi-фаз [119]; 29,25 (Tl-2212)—36,26 (Tl-2223)—41,98 \AA (Tl-2234) в случае Tl-фаз [57].

Близость структурных решений как однослойных (по Tl), так и двухслойных (Bi, Tl) купратов объясняет легкость взаимных прорастаний, высокую чувствительность по отношению к условиям синтеза или последующей обработки из-за «сбоя» в последовательности упаковки отдельных фрагментов структуры. Проблема усложняется также из-за наличия модулированных структур для рассматриваемых соединений,

В общем случае отмечается тенденция к возрастанию T_c с ростом числа Cu—O-слоев, по крайней мере, до $n = 4$ в однослойных по Tl-структурах с последующим понижением T_c при $n = 5$.

● $Pb_2Sr_2ACu_3O_{8+\delta}$. Новое семейство слоистых купратов с высокими T_c с общей формулой $Pb_2Sr_2ACu_3O_{8+\delta}$ было описано в работе [39]. Согласно [58], в качестве аниона A могут выступать Y, Ln + Sr, Ln + Ca/Sr.

Перовскито-подобная ячейка имеет размеры $a = b = 2a_0$, $c = 4a_0$, где a_0 — параметр элементарной ячейки перовскита [40]. Параметры C-центрированной ячейки с ромбическим искажением [58] составляют: $a 5,40 \text{ \AA}$, $b 5,43 \text{ \AA}$, $c 15,74 \text{ \AA}$.

Структура этих соединений отличается от рассмотренных выше структур систем Y—Ba—Cu—O, Bi—Sr—Ca—Cu—O, Tl—Ba—Ca—Cu—O по составу слоев, разделяющих пакеты CuO_2 — Y — CuO_2 . Эти слои представлены чередованием металл-оксидных слоев и слоя из атомов Cu в последовательности ..—SrO—PbO—Cu—PbO—SrO—.. Атомы

Pb располагаются в координационных полиэдрах в форме пирамид [58, 59] (рис. 6 а).

● $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$. Это новое семейство сверхпроводящих купратов открыто в 1989 г. [41]. В структуре его сохраняются признаки известных структурных типов: сохраняется слоистый характер структуры, параметр $a \sim 3,8 \text{ \AA}$, атомы меди имеют координационные числа 6 (октаэдр) и 5 (пирамида). Слои Cu—O переложены слоями BaO,

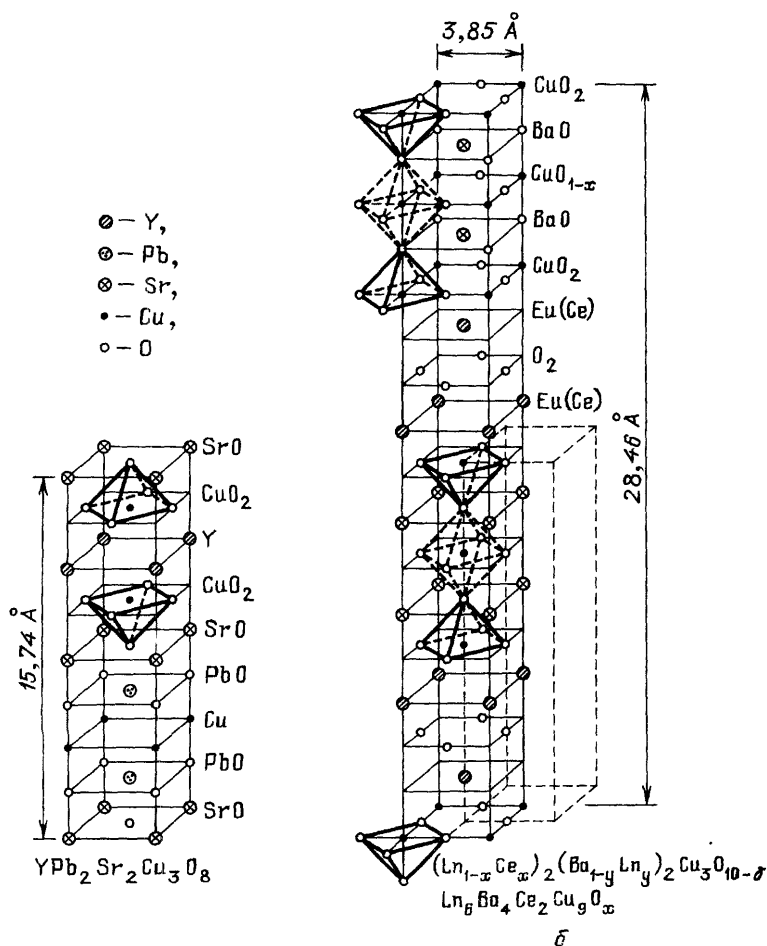


Рис. 6. Структуры $\text{YPb}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (по [58]) (а) и $\text{Yb}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_x$ (по [41]) (б)

в центральном слое такого пакета $\text{CuO}_2\text{—BaO—CuO}_2\text{—BaO—CuO}_2$ наблюдается статистическое заполнение позиций атомами кислорода. Крупные редкоземельные катионы образуют уже встреченный в Nd_2CuO_4 , $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ фрагмент — два слоя из атомов РЗЭ, между которыми можно выделить слой из атомов кислорода. Элементарная ячейка содержит два таких блока $[\text{CuO}_2\text{—BaO—CuO}_{2-x}\text{—BaO—CuO}_2] \text{—} [(\text{Ln}, \text{Ce})\text{—O}_2 \text{—} (\text{Ln}, \text{Ce})]$, рис. 6б; второй блок связан с первым трансляцией $1/2(a+b)$.

* * *

Анализ состава и строения соединений с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \gtrsim 30$ К позволяет выявить ряд общих признаков, проявляющихся во всех известных фазах:

1. Практически все сверхпроводящие материалы с $T_c \gtrsim 30$ К относятся к пестехиометрическим фазам, часто метастабильным при обычных условиях. Эти фазы характеризуются нестехиометрией как по катионам (замещение редкоземельный элемент Ln — щелочноземельный элемент, $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+}$), так и по кислороду. Статистическое разупорядочение исходных матриц и изменение концентрации носителей обычно достигается за счет введения в процессе роста изоморфных примесей с отличным от ионов матрицы типичным валентным состоянием (гетеровалентный изоморфизм типа La — Sr, Ba — K, Nd — Ce, Nd — Sr и т. д.), либо за счет введения избыточного числа атомов О в результате специальных режимов послеростового отжига.

2. Все соединения имеют слоистые, перовскито-подобные структуры с различным числом и разной последовательностью упаковки металл-кислородных слоев. Структуры допускают изоморфные замещения в достаточно широких пределах без изменения структурного типа. Модифицирование структур с изменением СТ производится путем добавления новых слоев типа М, МО, CuO_2 , CuO_{1-x} , O_2 , где М — один- или более (двух-, трех-, четырехзарядный элемент. Параметр С таких структур достигает ~ 50 Å.

3. Все соединения с $T_c > 10$ К относятся к классу купратов, т. е. в качестве основного содержат элемент с переменной валентностью 1—3, который в кристаллах находится в локальном окружении из 2, 4, 5 или 6 атомов кислорода и является типичным металлом. Известные на период до июня 1990 г. сложные сверхпроводящие купраты с $T_c = 10$ К могут быть описаны 21 структурным типом перовскито-подобных соединений.

4. Во всех соединениях, относящихся к высокотемпературным сверхпроводникам, присутствует элемент, способный образовывать пероксидные соединения (Ca, Sr, Ba, K), т. е. образовывать пары O_2^{2-} .

3. Получение монокристаллов ВТСП. Поиски возможных путей выращивания монокристаллов начались практически сразу после открытия Беднорца и Мюллера [1]. Для получения объемных монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников были использованы следующие методики:

- твердофазный синтез,
- кристаллизация из стехиометрических и нестехиометрических расплавов:
 - частичное плавление нестехиометрических составов,
 - метод Бриджмена,
 - зонная плавка,
 - метод пьедестала,
 - метод Чохральского,
 - кристаллизация из раствора в расплаве (плавление стехиометрической или нестехиометрической шихты в присутствии минерализатора),
 - частичная рекристаллизация стекла,
 - гидротермальный синтез.

В первых попытках получения монокристаллов использовали *твердофазный синтез*, разращивание отдельных зерен керамики за счет опреде-

ленных температурных режимов в условиях большой длительности эксперимента; использовали главным образом стехиометрический состав, температуры, близкие к температурам плавления, и длительный отжиг.

Преимущество методики — его простота, отсутствие тигля, из-за частичного растворения которого ухудшается качество кристаллов, отсутствие строгих требований к температурному режиму (варьирование в широких интервалах таких параметров процесса, как температура — длительность), достаточно низкие температуры (ниже температуры разложения или плавления).

Недостатки метода — неуправляемость процесса, низкие скорости роста из-за медленной диффузии в твердой фазе, большая длительность процесса, малые размеры получаемых кристаллов (обычно до 500 мкм), трудности выделения их без повреждения из общей массы.

Возможны два пути использования метода твердофазного синтеза для получения монокристаллов. Первый — прямой синтез при обжиге механической смеси оксидов или легко разлагающихся при нагревании солей, содержащих компоненты требуемой матрицы. Второй путь — отжиг закаленных расплавов (как стехиометричных, так и нестехиометричных по отношению к требуемой фазе) при определенных температурах в разных атмосферах.

Во втором случае размер получаемых кристаллов несколько больше по сравнению с первым. Твердофазный синтез применим для всех исследуемых оксидных сверхпроводников; впервые был в этом классе соединений использован для получения $Y - Ba$, $La - Sr$ купратов, детали процесса будут рассматриваться ниже при обсуждении кристаллизации разных типов ВТСП.

К этой же разновидности методов получения монокристаллов примыкает и *метод частичной рекристаллизации стекла*, образующегося при быстрой закалке, например, в $Bi - Ca$ системе [60].

Поскольку большинство высокотемпературных сверхпроводящих соединений плавятся с разложением, метод кристаллизации из стехиометрических расплавов оказался неприемлемым для этого класса соединений, по крайней мере, при нормальных давлениях.

Так, получению купратов типа 123 из расплава препятствует перитетическое разложение на Y_2BaCuO_5 и обогащенную медью, но соответственно обедненную иттрием жидкую фазу. Кристаллизация из почти стехиометрических расплавов может быть использована для Bi -системы в силу большей стабильности расплавов и политипии образующихся купратов. Чаще всего в этом случае используют рост из расплавов медленным охлаждением определенных составов, причем исходный состав практически всегда не совпадает с составом получаемых кристаллов [34]. Прямым плавлением (метод пьедестала, лазерный нагрев) были получены нитевидные кристаллы Bi -системы [28], однако этот метод не дал положительных результатов в случае $La - Sr$ и $Y - Ba$ -купратов, вследствие их интенсивной диссоциации до плавления и потери CuO , хотя монокристаллические образцы этих соединений и были получены таким методом [28, 61, 62].

Особенности химического состава и строения купратных сверхпроводящих материалов а priori определяют для большей их части в качестве основного метода выращивания метод *кристаллизации из нестехиометрических расплавов* — вариант кристаллизации из раствора в расплаве, когда плавень не содержит дополнительных элементов, не входящих в состав кристаллизующегося соединения. Этот метод был использован для

получения как La — Sr, Y — Ba, так и Bi- и Tl-купратов. Наиболее широко этот метод был использован для выращивания монокристаллов 123.

Процесс ведут либо при медленном (обычно ступенчатом) понижении температуры расплава, либо в изотермических условиях, либо при наличии вертикального (горизонтального) температурного градиента в печи. Фантазия экспериментаторов подсказывает самые разнообразные варианты этого метода (затравливание сверху, введение инородных затравок, вытягивание кристалла, рост в специально создаваемых пустотах в тонком слое расплава и т. д., горизонтальное или вертикальное перемещение нагревателя или тигля, различные типы нагревателей и т. д.). Примеры получения монокристаллов ВТСП этими методами будут даны ниже.

Одним из вариантов метода кристаллизации из нестехиометрических расплавов является метод так называемого *частичного плавления*, в котором рост кристаллов идет в квазизамкнутых пустотах, образующихся за счет выделения газов (O_2), при диссоциации CuO , либо принудительном пропускании газа через керамику [62, 63].

Широкое применение для получения ВТСП-материалов получили различные варианты *направленной кристаллизации* (метод зонной плавки или зонной перекристаллизации — горизонтальный или вертикальный, кристаллизация в условиях температурного градиента и др.). Применение этих методик для получения монокристаллов нестехиометрических соединений с инкрогуэнтным плавлением приводит к образованию текстурированных образцов, из которых для некоторых систем возможно выделение отдельных монокристаллов.

В простейшем случае направленная кристаллизация малого объема жидкости состава, расположенного в пределах перитектической горизонтали, приводит к постоянному изменению состава жидкой и твердой фаз: при кристаллизации фазы А состав жидкой фазы обогатится компонентом В, в результате при достижении раствором перитектической точки начнет кристаллизоваться фаза АВ, приводя, в свою очередь, к обогащению расплава компонентом А с его последующей кристаллизацией. В результате полученный слиток будет неоднородным [64].

Метод плавающей зоны или направленного затвердевания нестехиометрического расплава был использован для La — Sr — Cu — O-системы и привел к образованию ориентированных эвтектоидных структур, составленных чередующимися волокнами Cu_2O и $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$ [65]. Метод плавающей зоны с лазерным нагревом успешно был использован для выращивания Bi—Sr—Ca-купрата [66].

Раствор-расплавная методика в классическом варианте получила наиболее широкое развитие для кристаллизации Bi — Ca сверхпроводников. Хорошие результаты были достигнуты при использовании в качестве растворителей-минерализаторов щелочных хлоридов [5, 67] или их эвтектических смесей ($KCl + NaCl$) [67, 68, 5], карбонатов Sr — Ca [67]. Использование фторидных растворителей приводило к образованию кристаллов CuO , устойчивые фторидные комплексы Ba (Sr) оставались в жидкой фазе [69]. Бинарная система $KCl + NaCl$ с т. пл. $658^\circ C$ оказалась перспективной и для получения монокристаллов Ba (Pb, Bi) O_3 [70]. В качестве растворителей были опробованы, но не дали положительных результатов Na_2MoO_4 , KF , Bi_2O_3 [71], бораты лития $Li_2B_4O_7$, $Li_2B_2O_4$, бария BaB_4O_7 , BaB_2O_4 , смеси B_2O_3 — PbO и др. [69, 72, 73].

Гидротермальный метод с использованием типичных водных растворителей оказалось возможным использовать только для висмутатов

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [74], купраты разлагались в присутствии воды или водных растворов [75]. Один из возможных путей развития этой методики — использование неводных, органических растворителей в условиях умеренных температур и давлений. Несмотря на большое сходство высокотемпературных сверхпроводящих купратов — одна родоначальная структура (перовскит), наличие щелочноземельных металлов, нестехиометричность составов — каждый материал, как будет показано ниже, требует индивидуального подхода при разработке методики получения его в виде монокристаллов. Основные проблемы при этом связаны как с особенностями строения этих купратов (слоистый характер структуры, наличие сверхструктуры, склонность к двойникованию, наличие спайности, фазовые переходы), так и с особенностями их химического состава и поведения (нестехиометрия по кислороду, переменная валентность основных элементов, высокая реакционная способность, инконгруэнтное плавление). Особое место занимает *проблема инертного контейнера*. Практически со всеми обычно используемыми материалами тигля — Ni, Pt, MgO [69], Au, $\text{ZrO}_2 : \text{Y}$, MgAl_2O_4 , SiO_2 [77], (Zr, Ti) — SnO_2 [78], ZrO_2 , ThO_2 [76] — расплавы вступают в реакцию, частично растворяя материал тигля, качество кристаллов ухудшается, T_c понижается. Наименьшее взаимодействие наблюдается в случае Au, Pt, MgO, ThO_2 и (Zr, Ti) — SnO_2 . Известны также попытки использования тиглей из CuO [79], Y_2O_3 при получении кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом частичного плавления.

Микронзондовые исследования химического состава областей расплава, прилегающих к стенкам тиглей из оксидных материалов, показали наличие соединений BaAlO_2 , BaZrO_3 , BaSnO_3 с примесью Y, Cu. В случае использования Pt-тиглей образуются платинаты-купраты $\text{Ba}_4(\text{Pt}, \text{Cu})\text{O}_6$ [80], $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ [69, 80—83], $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$ [84], Sr_4PtO_6 [85], $\text{Sr}_{1,75}\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{PtO}_x$ [86], $\text{Ca}_{5,7}\text{Sr}_{2,2}\text{CuPt}_{0,7}\text{O}_x$ [87]. Для выращивания монокристаллов 123 предполагается перспективным вести поиск материалов тиглей, исключающих загрязнение расплава, среди тугоплавких оксидов на основе Y_2O_3 [88].

3.1. Монокристаллы на основе La_2CuO_4 .

3.1.1. Диаграмма состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$. Среди известных к настоящему времени структурных типов ВТСП самый первый с $T_c > 30$ К состав $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) оказался наименее сложным в отношении получения монокристаллов. Это связано прежде всего с относительной простотой химического состава — La_2CuO_4 , где Ba и Sr фактически являются допирующими примесями, и с характером диаграммы состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$, который обеспечивает возможность кристаллизации La_2CuO_4 из нестехиометрического расплава с избытком CuO.

Уже в первых работах по получению монокристаллов $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ были выделены области составов с участком ликвидуса, где возможна устойчивая кристаллизация этого соединения. Детальное исследование псевдобинарной системы $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{CuO}$ и $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4 - \text{CuO}$ проведено в работах [89—93] с привлечением различных методов исследования, включая ДТА, РФА, визуально-политермический и др. Эксперименты приведены как на воздухе, так и в токе кислорода.

На рис. 7 представлена диаграмма состояния системы $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{CuO}$ по данным разных авторов [89, 91, 92], наиболее полно отражающие химические процессы в системе. Соединение La_2CuO_4 плавится с разложе-

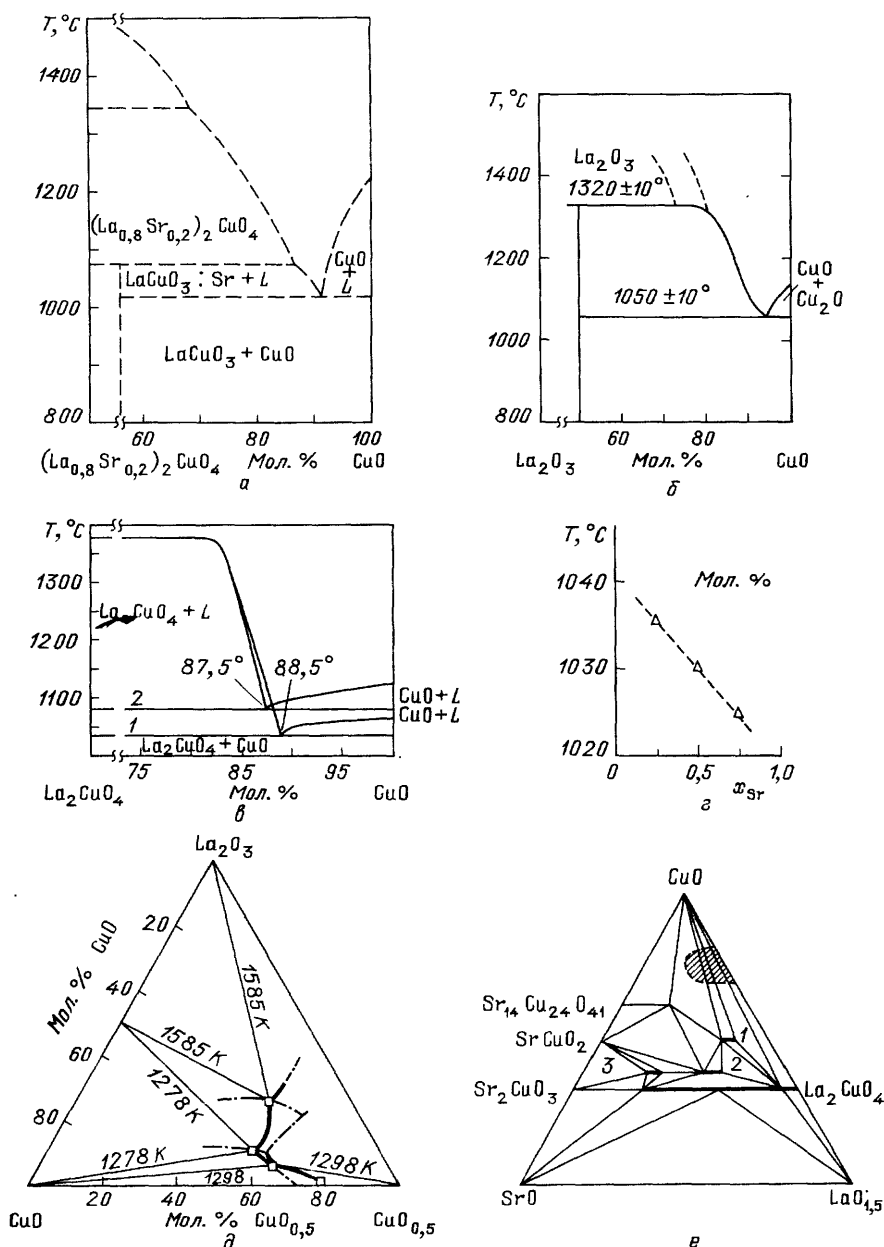


Рис. 7. Диаграммы состояния систем на основе оксидов лантана и меди, а — [89]. б — [92]. в — [91] (1 — на воздухе, 2 — в кислороде), г — [92]; зависимость температуры эвтектики от содержания стронция, д — [95]; диаграмма состояния системы La_2O_3 — CuO — Cu_2O . е — [96]: субсолидусная фазовая диаграмма системы La_2O_3 — SrO — CuO при 950°C , $P_{\text{O}_2}=1$ б жирными линиями выделены области образования твердых растворов: 1 — $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$, $1,6 \leq x \leq 2,0$; 2 — $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$, $0,05 \leq x \leq 0,15$; 3 — $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_{5,5+\delta}$, $0,05 \leq x \leq 0,15$. На рис. е заштрихована область исходных составов, использованных авторами [80] для выращивания монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

нием при температуре 1375° С, в системе имеется эвтектика с координатами 88 мол.% CuO, температурой 1050° С [91]. В работах [93, 94] приводятся несколько другие координаты эвтектики: 91 мол.% CuO, температура 1007+5° С и 94 мол.% CuO, 1047 ± 10° С. Кривая ликвидуса в области первичной кристаллизации оксидов меди претерпевает излом при 1300° С, что соответствует переходу CuO—Cu₂O [93]. Различие в диаграммах, построенных по данным экспериментов на воздухе и в атмосфере кислорода, сводится к возрастанию температуры эвтектики примерно на 35° С и к смещению эвтектической точки примерно на 1 % в сторону обеднения CuO [91]. Добавление оксида стронция уменьшает температуру эвтектики на ~15° С, причем это уменьшение линейно зависит от доли стронция (рис. 7, г).

В системе всегда имеется LaCuO₃, однако обычно в ДТА-экспериментах это соединение не проявляется (обнаружено только в работе [89]), а кристаллизация его происходит при медленном снижении температуры (скорость <1 град/ч), как было показано в [89]. Поэтому использование различных методик при построении диаграмм в данном случае является, по-видимому, причиной разночтений в полученных разными авторами результатах. Необходимо отметить еще один момент, связанный с реальным наличием одновалентной меди в системе. На приведенных на рис. 7 диаграммах Cu₂O отсутствует, хотя по данным многих работ, в том числе [89, 81, 82], она всегда присутствует в закаленных каплях расплава при кристаллизации на воздухе. По-видимому, не исключено ее появление и в атмосфере кислорода при повышенных температурах, так как реально диаграмма La₂CuO₄—CuO из псевдобинарной переходит в псевдотройную, и эта система более сложна и требует специального рассмотрения. В последних работах (см., например, [93, 95]) этому обстоятельству уже уделяется внимание. На рис. 1d показана изобарическая фазовая диаграмма системы La₂O₃—CuO—CuO_{0.5} при парциальном давлении 0,021 МПа [95]. Изотермы 1585 К отвечают реакции La₂CuO₄ → La₂O₃ + Ж с частичной диссоциацией CuO в расплаве. При 1278, 1298 и 1585 К зафиксированы инвариантные точки (квадраты на рис. 7d) при четырехфазном равновесии (Т+Т+Ж+Г) из-за уменьшения числа степеней свободы на 1 в изобарических условиях. Температура 1585 К отвечает перитектике La₂O₃ + Ж → La₂CuO₄, 1298 К — эвтектике между фазами CuO и Cu₂O, 1278 К — эвтектике между La₂CuO₄ и CuO, 1263 К — тройной эвтектике между фазами La₂CuO₄, CuO, Cu₂O, наблюдающейся при содержании оксида меди CuO выше 50%.

В системе La—Sr—Cu—O идентифицированы бинарные соединения La_{n+1}Cu_nO_{3n+1-y}, n ≤ 2, Sr_{1-x}Cu₂₄O₄₁ и тройное соединение La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-y}, 1,28 ≤ x ≤ 1,92 [96, 97].

Субсолидусная фазовая диаграмма при 950° С и давлении кислорода 1 б исследована в работе [96]. Авторы выделили новое тройное соединение La_{1+x}Sr_{2-x}Cu₂O_{5.5+δ}, 0,05 ≤ x ≤ 0,15 с параметрами элементарной ячейки a = 3,80 Å = a_{пер}, b = 11,48 Å = 3a_{пер}, c = 20,23 Å = 5a_{пер}. Аналогичные структуры образуют редкоземельные элементы Sm, Eu, Gd. Два других тройных соединения La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-δ} и La_{2-x}Sr_{1+x}Cu₂O₆ характеризуются интервалами 1,6 ≤ x ≤ 2,0 и 0,05 ≤ x ≤ 0,15.

Рентгенографические характеристики соединений, которые могут быть получены в системе La₂O₃—SrO—CuO (Cu₂O), приведены в табл. II.

3.1.2. Выращивание монокристаллов La_{2-x}Sr_xCuO₄. Фазовые диаграммы La₂O₃—CuO и La_{2-x}Sr_xCuO₄—CuO [97, 98] показывают разложе-

ние купрата лантана перитектического типа и образование эвтектики купрата лантана — оксид меди. Этим фактом объясняется использование обогащенных медью расплавов при выращивании купратов лантана.

Монокристаллы купрата лантана, как чистого, так и с частичным замещением La — Sr, сравнительно легко могут быть получены либо из нестехиометрических расплавов системы La — Sr — Cu — O, либо в присутствии типичных растворителей, используемых в методе кристаллизации из растворов в расплаве (PbO, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ [108—110]). Монокристаллы

Таблица II. Рентгенографические данные для кристаллических фаз, образующихся в системе La_2O_3 —SrO—CuO

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å			Пространственная группа (пр. гр.)	Литература
	a	b	c		
SrCuO_2 ¹	3,56	16,32	3,92	<i>Cmcm</i>	[98]
SrCu_2O_2	5,48	—	9,82	<i>I4₁/amd</i>	[99]
Sr_2CuO_3	12,68	3,91	3,48	<i>Immm</i>	[100]
LaCuO_2	6,11, $\alpha=36,50^\circ$	—	—	<i>R3m</i>	[101]
LaCuO_3	5,431, $\alpha=60,51^\circ$	—	—	<i>R3c</i>	[102]
$\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$	11,657	7,348, $\beta=115,6^\circ$	13,471	<i>Cc</i>	[103]
La_2CuO_4	5,363	5,409	13,17	<i>Cmca</i>	[104]
$\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_{5,5+\delta}$ (0,05 < x ≤ 0,15)	3,80	11,48	20,23	<i>I4₁/mmm</i>	[105] [95]

получают как медленным охлаждением расплавов, так и вытягиванием на затравку, либо методом затравливания с помощью стержней из Pt или другим способом (табл. III).

Типичный ход процесса: приготовление шихты спеканием на воздухе (600—1000 °C); если шихта стехиометрична относительно выращиваемого соединения, то к ней добавляется растворитель, чаще всего CuO, после перемешивания тигель, обычно платиновый, нагревают до температуры порядка 1150 °C (La-, La — Sr-купрат), 1350 °C (La — Ba-купрат). После выдержки при этой температуре пути проведения процесса могут быть различными: медленное охлаждение [НО, 112, 113], закалка [71], затравливание на платиновую проволоку [80, 82, 115, 128], вытягивание [110, 114, 118].

Содержание стронция (бария) в кристаллах всегда ниже по сравнению с исходным составом ($x_1 = 0,12 - x_2 = 0,15$ [114], $x_1 = 0,05 - x_2 = 0,15$ [90], где x_1 и x_2 —содержание стронция в твердой и жидкой фазах соответственно) и зависит от содержания стронция в системе. При $0 \leq x \leq 0,1$ коэффициент распределения близок к 0,75 [123]. По другим данным, при выращивании Sr-замещенного купрата ~30% стронция, имеющегося в расплаве, входит в состав растущих кристаллов [92] или даже 10% [110].

Для получения более крупных кристаллов иногда использовали затравливание сверху, либо «механически» — погружением Pt стержня с более низкой температурой, либо вводя в расплав затравку, например, изоструктурного LaSrFeO_4 [107], либо полученную из раствора в расплаве

Т а б л и ц а III. Получение монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$)

Состав кристаллов	Исходная система	Максимальная температура, °C	Температурный режим	Размер кристаллов, мм ³	T, К	Литература
$\text{La}_2\text{CuO}_4, \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,2$)	$\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ (избыток CuO)	1250	Медленное охлаждение до 1150 °C ($4^\circ/\text{ч}$)	$25 \times 20 \times 5$ $40 \times 40 \times 5$	12 ($x=0,075$)	[74] [92]
$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)	$\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ (10% La_2O_3 , 90% CuO)	1250	Медленное охлаждение ($2-3^\circ/\text{ч}$), рост на дне тигля	$10 \times 10 \times 2$	5-25 ($x=0,05-0,1$)	[114]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x \geq 0,2$)	$\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$ (50 мас. %) + CuO (50 мас. %)	1160	Медленное охлаждение при затравливании сверху (введение термонары)	$2,5 \times 2,5 \times 0,2$	—	[112]
$\text{La}_2\text{CuO}_4(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4)$ ($x=0,2$)	$\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_6$)	1150	Медленное охлаждение	Пластины	He ВТСП	[110] [113] [114]
$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$	$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4,8} + (\text{CuO} (55-80 \text{ мол. \%}) + 0,2 \text{ МПа } \text{O}_2)$	—	Метод плавящей зоны, скорость роста $1-3 \text{ мм/ч}$	Диаметр 6 мм, длина 15 мм	29	
La_2CuO_4	$\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{CuO}$	1105-1060	Медленное охлаждение	$9,5 \times 5 \times 2$	He ВТСП	[115]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 0; 0,15$)	$\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$	1220-1060	Медленное охлаждение, $4^\circ/\text{ч}$; затравливание на Pt-проволоку	$4 \times 8 \times 2$	He ВТСП	[115]
$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	900-1100	Горячее прессование	1,5 мм на поверхности керамики	37,5	[116]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 0,1$)	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (20 мол. %) + CuO (80 мол. %)	1300	Твердофазный синтез	$1 \times 1 \times 0,5$		[117]
La_2CuO_4	$\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$		Медленное охлаждение, $3^\circ/\text{ч}$	$8 \times 8 \times 2$	3,8	[106]
$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	1120	Не указаны	$3 \times 4 \times 0,5$	14	[109]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4 - \text{CuO}$		Твердофазный синтез	$0,5$		[117]
			Медленное охлаждение ($2-3^\circ/\text{ч}$)	$15 \times 15 \times 1,5$	10-17	[113]
$\text{La}_{1,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CuO}_{9,9}\text{O}_4$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (10-40 мол. %) + CuO (B_2O_3)	1276	Медленное охлаждение, затравливание сверху, сливание раствора при 1100 °C	$4 \times 8 \times 2$	8	[90]
$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{9,94}\text{O}_x$	($x=0,15-0,33$)			$9,5 \times 5 \times 2$		

Т а б л и ц а III (продолжение)

Состав кристаллов	Исходная система	Максимальная температура, °C	Температурный режим	Размер кристаллов, мм ³	T _c , К	Литература
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 < x < 0,2$)	$\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO—CuO}$	1300	Медленное охлаждение (0,5—2°/ч до 1100 °C), заглаживание сверху Метод Чохральского, V (вр.) = 20 об/мин, V (выт.) = 0,1—0,2 мм/ч Медленное охлаждение, 46°/ч	10×10×3 Диаметр 10, длина 15—20 мм 4×4×0,1 4×8×0,1 2 см ³	5	[80, 118]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrCO}_3\text{—CuO—Cu}_2\text{O}$	1240			—	[80, 82]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,004$)	La—Sr—Cu—O (80 мол.%, CuO)	1300	Медленное охлаждение до 1150—1200 °C, 1—4°/ч		6—15	[119]
$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,14}\text{Cu}_{0,97}\text{O}_{3,89}$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\text{—CuO}$ (>78 мол.%)		Метод перемещающегося растворителя, скорость 1 мм/ч, $P_{\text{O}_2} = 100\text{—}200$ КПа	Стержень, диаметр 8, длина 40 мм	37,5 (начало)	[121]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (50 мол.%) — $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ (50 мол.%) ($x = 0\text{—}0,2$)	1150	Охлаждение до 1000°, 2°/ч, зарождение на платиновом стержне	10×10×1	—	[122]
$\text{La}_{0,975}\text{Ba}_{0,025}\text{CuO}_4$	La—Ba—Cu—O	1350	Закалка расплава	Тонкие пластинки	~10	[71]
$\text{La}_{1,984}\text{Ba}_{0,016}\text{CuO}_4$	(La:Ba:Cu = 0,277:0,1:1,0) La—Ba—Cu—O ($\text{BaCO}_3\text{:CuO} = 15:85$)	1350	Заглаживание сверху, скорость вытягивания 0,3—0,5 мм/ч	Диаметр 18, длина 4 мм	He ВТСП (п/п ход $\rho(T)$)	[125]
			Спонтанная кристаллизация	17×14×1		[126]
$\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_8\text{O}_{7,11}$	La—Ba—Cu—O	—	Кристаллизация из раствора в расплаве	1×1×1	—	[127]
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4\text{—y—CuO}$ ($z = 0,05\text{—}0,4$, $y = 3,5\text{—}7$)	1240	Охлаждение 1240—1050 °C со скоростью 2°/ч, 1050—25 °C 100°/ч	10×10×1	10—21	[123, 124]

пластинку соединения близкого состава [111]. Зарождение кристаллов происходит на поверхности расплава при температуре 1200°C [92, 111]. Когда кристалл становится достаточно большим и не удерживается на поверхности ситами поверхностного натяжения, он погружается на дно, где продолжается рост. При $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ кристаллы отделиют от достаточно вязкого расплава с помощью Pt-сетки [92]. В других работах применяли сливание раствора при температуре 1100°C [113].

Крупные монокристаллы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ были получены вытягиванием из расплава [80, 82]. Состав расплава нестехиометричен по отношению к выращиваемому кристаллу (содержит избыток CuO),



Рис 8 Монокристаллы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ полученные кристаллизацией из раствора в расплаве

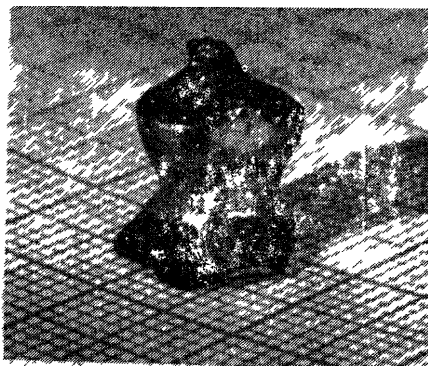


Рис 9 Монокристалл $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, выращенный вытягиванием из нестехиометрического расплава по методу Чохральского

температура гомогенизации расплава $1300\text{--}1100^{\circ}\text{C}$. Как показали эксперименты, при нагревании даже до 1400°C из раствора в расплаве кристаллизуется только одна фаза — $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Кристалл, полученный при медленном охлаждении раствора—расплава с локализацией зародышеобразования на Pt стержне, показан на рис. 8.

При использовании ориентированной затравки крупные (диаметр 10, длина 15 мм) монокристаллические були (рис 9) были получены вытягиванием по методу Чохральского [80]. Скорость вращения затравки составляла 20 об/мин, скорость вытягивания 0,1—0,2 мм/ч. Полученные кристаллы либо не переходили в сверхпроводящее состояние, либо показывали очень низкие по сравнению с керамикой значения T_c (порядка 5 K), [80].

В рассматриваемой системе $\text{La} - \text{Sr} - \text{Cu} - \text{O}$ метод направленной кристаллизации при прохождении расплавленной зоны [65] позволил получить кристаллографически ориентированные образцы эвтектидного типа структур. Между двумя поликристаллическими стержнями состава $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4 - \text{CuO}$ в соотношении 54—46 мол % или 33—67 мол % создавали расплавленную зону, скорости вращения стержней составляли 40 об/мин, скорость вытягивания 15 мм/ч, высота расплавленной зоны 7 мм. Были получены слитки диаметром 7 мм, длиной несколько см, представляющие собой ориентированные нити Cu_2O в ориентированной в направлении [111] матрице фазы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Такие образцы гото-

вить значительно проще, чем монокристаллы, а преимущественная ориентация позволяет исследовать анизотропию электрических свойств перпендикулярно и параллельно плоскости (110). T_c таких образцов близка к значениям T_c , наблюдаемым на поликристаллических образцах, и составляет 34—35,5 К, магнитная анизотропия $\Delta M_{\perp}/\Delta M_{\parallel}$ 4,2—7,5.

Бестигельным лазерным плавлением были получены поликристаллические були, в которых обнаруживались тонкие монокристаллические пластинки $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ размером ~ 1 мм [62]; исходный состав содержал избыток CuO.

При использовании метода плавающей зоны наиболее хорошие результаты были достигнуты при использовании ИК-нагрева [114]. Из порошков La_2O_3 , CuO, $SrCO_3$ по стандартной керамической технологии были изготовлены стержни диаметром 6, длиной 50 мм (температура спекания 1100—1200° С), стержни содержали 55—80% (мол.) избыток CuO относительно стехиометрии La_2CuO_4 . Перемещением расплавленной зоны (1—3 мм/ч) в атмосфере O_2 были получены монофазные слитки (за исключением краевых участков, на которых наблюдалась смесь $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и La_2O_3).

Обычно полученные крупные монокристаллы не являются сверхпроводниками, характеризуются полупроводниковым ходом температурной зависимости электросопротивления. В ряде случаев (табл. 3) на свежера выращенных кристаллах был обнаружен переход в сверхпроводящее состояние, но T_c всегда была ниже, чем на керамике [80, 90, 114]. В работе [114] авторам удалось в атмосфере O_2 получить крупный монокристалл с высоким значением $T_c = 29$ К ($\rho = 0$).

Монокристаллы с наиболее высоким значением T_c (начало сверхпроводящего перехода 37, 5 К, $\Delta T_c = 1,1$ К) были получены методом перемещающегося растворителя из системы, обогащенной по CuO (50—80 мол. %).

Скорость вращения питательного и затравочного стержня составила 30 об/мин, скорость роста 1 мм/час. Рост проводили в атмосфере кислорода, $P(O_2)$ 100—200 КПа [121].

Монокристаллы Ва-замещенного купрата лантана были получены, как и Sr-замещенного, кристаллизацией из раствора в расплаве с избытком CuO (см. табл. III). Свежера выращенные кристаллы не показывали перехода в сверхпроводящее состояние, отмечался полупроводниковый [126] ход зависимости $\rho(T)$. После отжига в O_2 для образцов с определенным значением x наблюдался переход в сверхпроводящее состояние, но при достаточно низких температурах (до 10 К).

Параметры элементарных ячеек выращенных монокристаллов приведены в табл. IV.

Таким образом, крупные монокристаллы La_2CuO_4 и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ могут быть сравнительно легко выращены из растворов в расплаве CuO при использовании как спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении системы, так и при введении затравки с последующим вытягиванием или ростом кристалла в объеме расплава. В последнем случае кристаллы ограничены наиболее медленно растущими гранями (в случае La_2CuO_4 — гранями ромбической бипирамиды, усеченной базисной плоскостью [93]). Чем медленнее охлаждается раствор-расплав, тем более крупные кристаллы могут быть получены (до 2,5 см в поперечнике [71] для La — Sr состава и до 1,7 см для La — Ва состава [107]). Полученные разными методами кристаллы имеют достаточно высокое качество, однако для них характерен очень широкий разброс значений T_c . Как правило, чем меньше скорость охлаждения системы (и соответственно скорость роста

кристаллов), тем ниже температура перехода в сверхпроводящее состояние, либо кристалл вообще не проявляет сверхпроводящих свойств. При одном и том же химическом составе керамического образца и кристаллов, полученных разными способами, температурный ход изменения сопротивления может быть совершенно различным.

Явление понижения T_c или отсутствие T_c в монокристаллах объясняют либо специфическим распределением второго компонента — Sr —

Таблица IV. Параметры элементарной ячейки монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Значение x	Параметры элементарной ячейки, Å			Пр. гр.	T_c , К	Литература
	a	b	c			
$\leq 0,025$	5,360	5,391	13,190	—	—	[122]
$\geq 0,025$	3,794	—	13,15	$I4/mmm$	—	[122]
0,075	5,366	5,514	13,170	—	25	[126]
0	5,366	5,414	13,170	$Cmca$	—	[92]
0,14	3,793	—	13,19	$I4/mmm$	37,5	[121]
—	3,7802	—	13,2139	$I4/mmm$	$\Delta T_c = 1,1 \text{ K}$	[129]

в основной матрице, либо дефицитом кислорода. Исследование монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с разным содержанием стронция позволило установить разный характер распределения Sr по позициям La [130]. При малом содержании стронция (образец $\text{La}_{1,94}\text{Sr}_{0,06}\text{CuO}_4$) стронций равномерно распределяется по всему объему образца, что способствует диффузии кислорода в образце и проявлению сверхпроводимости. При равномерном распределении атомов стронция увеличение их концентрации ведет к увеличению концентрации «дырок» в CuO_2 -слоях, что важно для перехода в сверхпроводящее состояние. В керамике и в монокристаллах, полученных при быстрой кристаллизации, стронций распределен равномерно по La-узлам решетки, и кристаллы (керамика) обладают переходом в сверхпроводящее состояние. При малых скоростях роста происходит упорядочение атомов стронция, которые занимают лишь определенные узлы в решетке, чем больше стронция, тем больше упорядочение, что стимулирует образование 0-вакансий и потерю сверхпроводимости.

Одной из причин дефицита O может быть протекание реакции восстановления CuO до Cu_2O , чем дольше идет процесс кристаллизации, тем больше кислорода теряется из-за разложения CuO .

Различие параметров элементарных ячеек несверхпроводящих кристаллов и сверхпроводящей керамики служит дополнительным подтверждением того, что сверхпроводящие свойства $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ во многом определяются тонкой структурой материала. Незначительные изменения в зависимости $\rho(T)$ отожженных и неотожженных кристаллов говорят о необратимости процесса формирования тонкой структуры образцов в процессе роста кристаллов. Обращает на себя внимание тот факт, что дефицит кислорода в монокристаллах приводит к понижению отношения c/a в кристаллах по сравнению с керамикой [91].

3.2. Монокристаллы $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$).

3.2.1. фазовые соотношения и диаграмма состояния системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$. Уже в первых работах по кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$

[77, 131, 132] были выявлены области составов на тройной диаграмме $\text{YO}_{1,5} - \text{BaO} - \text{CuO}$, в которых в определенных температурных режимах наряду с другими фазами наблюдалось образование небольших пластинчатых кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$. Многочисленные последующие работы существенно расширили эту область, которая, как видно из рис. 10, прилегает к вершине CuO . Жирными линиями выделены разрезы, для которых с разной степенью корректности построены диаграммы состояния. Однако до настоящего времени нет надежных данных, отвечающих

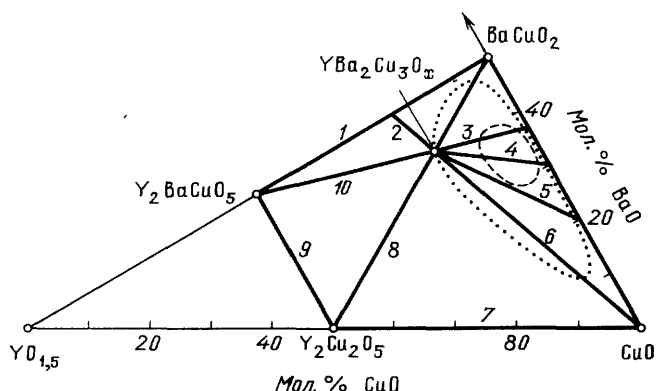


Рис. 10. Области образования кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Цифры отвечают политермическим разрезам, детально исследованным в работах: 1—[133], 2—[132], 3—[132, 134], 4—[134], 5—[134], 6—[132, 134], 7—[133, 135], 8—[132, 136], 9—[133], 10—[132]. — — область составов, наиболее широко используемых для получения монокристаллов [123]; ...—область составов, в которых были выделены монокристаллы [123]

условиям монофазной кристаллизации в исследуемой системе. Очевидно, что исследование диаграммы состояния системы $\text{YO}_{1,5} - \text{BaO} - \text{CuO}$ (или $\text{YO}_{1,5} - \text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$), включая всевозможные изо- и политермические разрезы, должно дать ответ на вопрос об оптимальных составах, наличии и характере ликвидуса и, следовательно, об оптимальных температурных режимах кристаллизации.

В литературе уже накоплен довольно обширный материал по исследованию различных подсистем, включающих оксиды Y, Ba, Cu [132—139]. Следует отметить, что построение изо- и политермических разрезов в данной системе при использовании традиционных методик ДТА и РФА приводит во многих случаях к разноречивым (иногда прямо противоположным) результатам. Это обстоятельство связано в основном с переменным значением количества кислорода в системе, которое зависит от вида атмосферы и кинетики изменения температуры. Кроме того, из-за агрессивности расплава, в большинстве случаев имеет место взаимодействие расплава с материалом контейнера (Pt, Al_2O_3 и др.), что в конечном счете также усложняет процессы фазообразования и сказывается на результатах исследования.

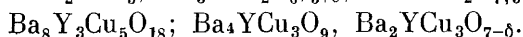
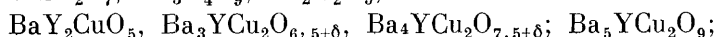
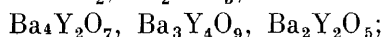
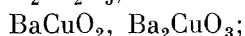
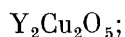
Наряду с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$ в системе $\text{YO}_{1,5} - \text{BaO} - \text{CuO}$ в области составов, прилегающих к CuO -вершине, расположены фигуративные точки следующих надежно идентифицированных соединений: Y_2BaCuO_5 (зеленая фаза), BaCuO_2 (BaCu_2O_2), CuO , $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, которые обычно являются сопутствующими фазами при кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$. Очевидно, что характер термической устойчивости этих фаз играет важную

Таблица V. Температуры плавления (разложения) соединений системы $Y_{0,5}-BaO-CuO$ [137, 141, 68]

Соединение	Температура разложения (плавления), °C	Примечание
$YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ (123)	1015	$Y_2BaCuO_5 + L$
Y_2BaCuO_5 (211)	1270 (1125)	$Y_2O_3 + L$
$Y_2Cu_2O_5$	1122 (1190)	$Y_2O_3 + L$
$BaCuO_2$	1015 (1042)	$L (BaCu_2O_2)$
CuO	1026 (1080)	Cu_2O
Cu_2O	1120	Конгруэнтное плавление
BaY_2O_4	1230	Инконгруэнтное плавление (перитектика)
$Ba_2Y_2O_5$	1400	Стабилен при $T < 800^\circ C$
$Ba_3Y_4O_9$	$< 800-1000$	Конгруэнтное плавление
$Ba_4Y_2O_7$	2160	
$BaCu_2O_3$	$> 1000 (1140)$	$BaCuO_2 + CuO$
	> 700	

роль при определении условий получения кристаллов 123. Температуры плавления (разложения) этих фаз даны в табл. V.

По данным разных авторов в системе $Y_2O_3 - BaO - CuO$ существуют следующие фазы:



Характер плавления (разложение) соединения $YBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ рассмотрен во многих работах, но результаты этих исследований существенно различаются. Так, по данным работы [142] температура плавления его на воздухе составляет $925^\circ C$, по данным [131] — $980^\circ C$, [143] — $993^\circ C$, [144, 145] — $1020^\circ C$. Наиболее детально вопросы плавления и характер разложения всех упомянутых выше соединений рассмотрены в работе 141.

По данным этих авторов, практически все соединения системы $Y_{0,5} - BaO - CuO$ плавятся с разложением. На основе полученных результатов делается заключение о существовании четырех эвтектических и трех перитектических точек в рассматриваемой области составов. Эти данные, однако, весьма приближенные и во многих случаях не совпадают с результатами исследований политермических разрезов.

Как упоминалось выше, изучение политермических разрезов, построение псевдобинарных диаграмм состояния оказалось весьма не простой задачей. Это можно видеть на примере построения самой простой из них — $(BaCuO_2 - CuO)$. По данным [80, 146, 141] эта диаграмма эвтектического типа, однако, приводимые температуры эвтектики и ее положение довольно сильно отличаются, а ее координаты, в соответствии с этими работами, лежат в интервале $780-930^\circ C$, 18—35 мол.% CuO . Принятые в большинстве работ координаты отвечают составу 28 мол.% $BaO - 72$ мол.% CuO .

В других, внутренних, очевидно, более сложных разрезах системы идеального совпадения не следует и ожидать. В данной работе мы огра-

начимся рассмотрением лишь тех из них, которые определяют область возможной кристаллизации 123, с целью определения существования и протяженности ликвидуса этого соединения.

Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{BaCuO}_2$ исследована в работах [79, 136] (рис. 11). В [136] сделана попытка детального построения диаграммы системы в значительно более широкой области составов в пределах $1/2\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2$. В [132] диаграмма дана весьма схематично, однако у обеих предлагаемых диаграмм есть общий признак: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ разлагается при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и на определенном этапе имеет место

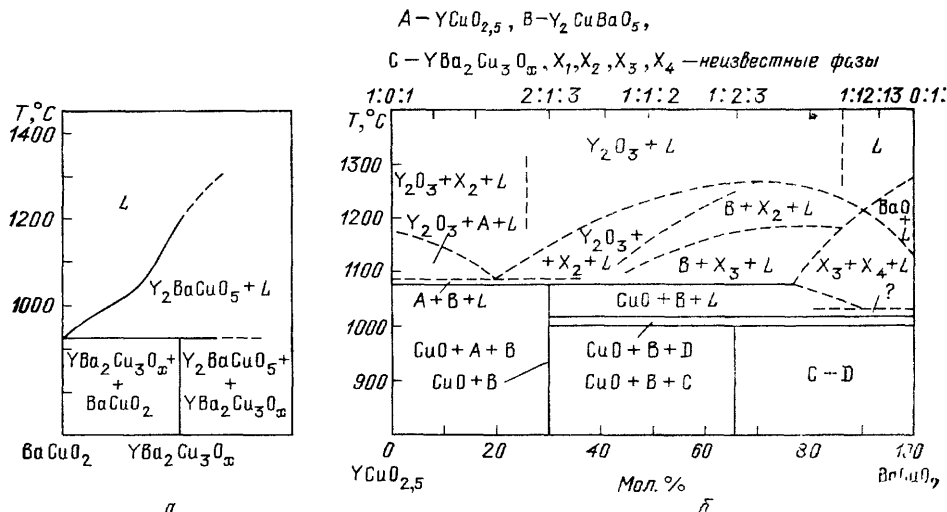


Рис. 11. Диаграммы состояния системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{BaCuO}_2$: а—[132], б—[134]

равновесие между Y_2BaCuO_5 и жидкостью. Необходимо отметить, что найденный в [136] целый ряд твердофазных превращений и неизвестных фаз подчеркивает сложность системы и необходимость привлечения для ее построения дополнительных методов, кроме методики выдержки при определенной температуре при ДТА — РФА-исследованиях. Данная методика позволяет достаточно точно фиксировать фазовый состав в условиях частичного плавления, поскольку жидкость отделяется от твердой фазы, и исключается вторичное кристаллообразование и взаимодействие твердая фаза — жидкость в процессе охлаждения.

Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{CuO}$ исследована в работах [132, 134, 147] (рис. 12). На более детальной диаграмме по данным [134] не зафиксирован ликвидус $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, тогда как авторы [132] отмечают его в очень узком интервале температур и концентраций. По-видимому, результаты, приведенные в [134], более корректны, поскольку найденный в [132] ликвидус не попадает даже в поле монофазной кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, очерченной на рис. 10. Кроме того, результаты [134] согласуются с исследованиями, проведенными авторами [147], где также на схематической диаграмме отсутствует область монофазной кристаллизации (123). По данным [147], кислородная атмосфера лишь несколько повышает температуру эвтектики, существенно не изменяя характер диаграммы.

Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ исследована в работах [132, 134, 148] (рис. 13). Как видно, более детальное построение дано в [134]; здесь имеет место ликвидус $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, протяженность которого очень мала по

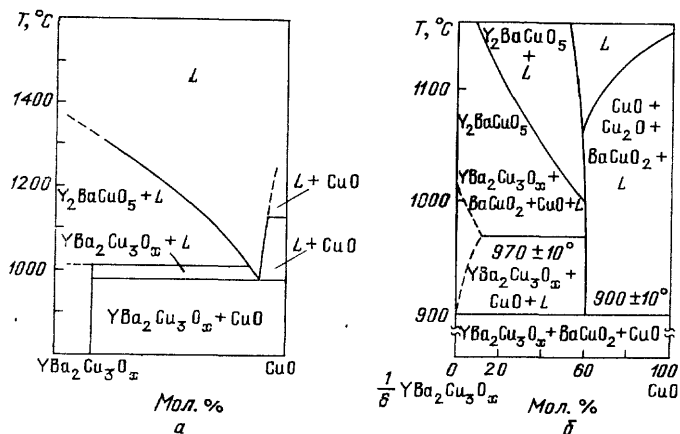


Рис. 12. Диаграммы состояния системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{—CuO}$. а— [132], б— [134]

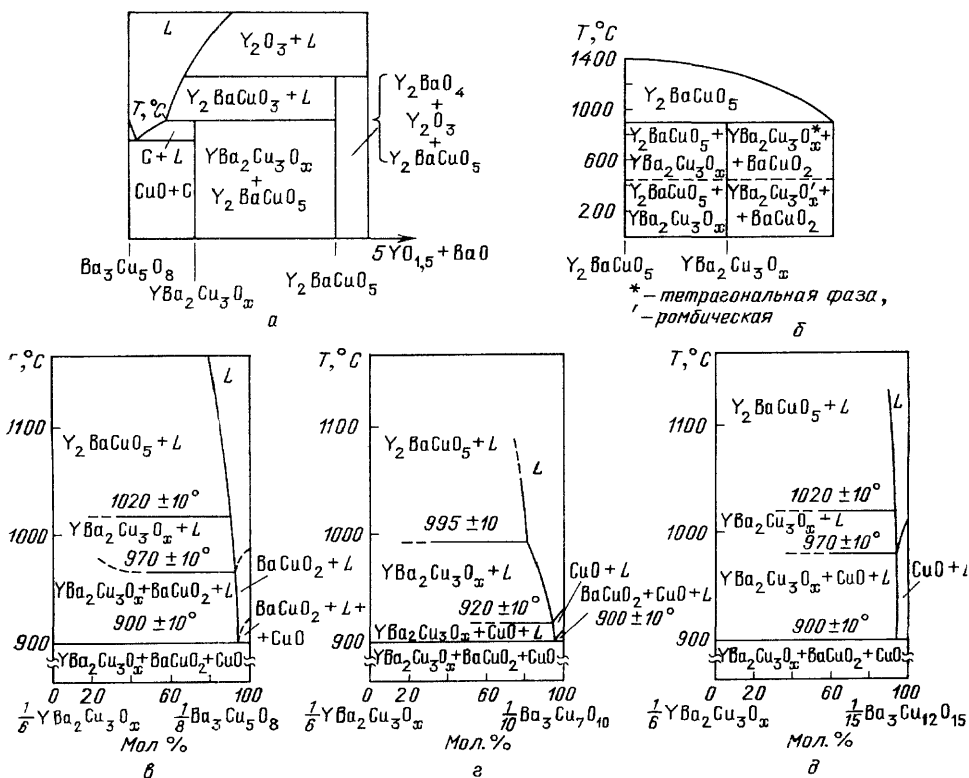


Рис. 13. Диаграммы состояния систем $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{—Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ (а-б), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{—Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ (в) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{—Ba}_7\text{Cu}_{10}\text{O}_{15}$ (а). а— [140], б— [132], в— [134], г— [134], а— [134]

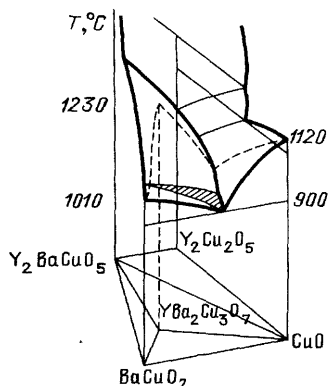
составу, а по температуре достигает 50°C . Ликвидус $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, более протяженный по составу, отмечен и в работе [141], так что эти части диаграммы достаточно сходны и, по-видимому, на основании их можно искать экспериментальные условия монофазной кристаллизации 123.

Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ по данным [134] (рис. 13, з, д) характеризуется уже более протяжной областью равновесия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ — жидкость с ликвидусом в интервале температур $920\text{--}995^\circ\text{C}$ в области концентраций $7\text{--}19\text{ мол.}\%$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Следует отметить, что данная часть диаграммы хорошо согласуется с кристаллизационными экспериментами. Именно в области этих составов имели место наилучшие результаты по выращиванию кристаллов.

Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_5$ [134] также характеризуется наличием небольшого ликвидуса $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в очень узком интервале концентраций в интервале температур $\sim 50^\circ\text{C}$.

О наличии области, где в равновесии находятся $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и жидкость, свидетельствуют и работы по изучению изотермических разрезов

Рис. 14. Пространственная модель фазовой диаграммы $\text{YO}_{1.5} - \text{BaO} - \text{CuO}$ [138]. Заштрихована поверхность ликвидуса фазы 123. Штриховые линии — пересечения поверхностей ликвидуса для соединений составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$



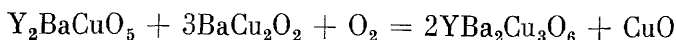
ликвидуса в данной системе. Так, по данным [149] эта область действительно находится вблизи эвтектической точки системы $\text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$ (по данным [149] $76\text{ мол.}\%$ $\text{CuO} + 24\text{ мол.}\%$ BaO) с несколькими процентами Y_2O_3 . С данными [149] совпадают и результаты более поздних работ по определению поля первичной кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [150, 151].

Авторами [150] на основе детального исследования различных разрезов системы $\text{YO}_{1.5} - \text{BaO} - \text{CuO}$ предложена пространственная модель системы (рис. 14), на которой выделена поверхность ликвидуса фазы 123.

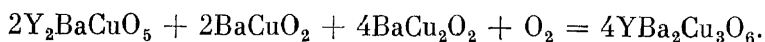
Таким образом, по результатам исследований псевдобинарных поли-термических разрезов следует ожидать, что в определенном температурно-концентрационном интервале в системе $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{BaO} - \text{CuO}$ будет иметь место монофазная кристаллизация $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Об этом свидетельствуют и работы по кристаллизации купратов других редкоземельных элементов, например [150, 151], где проведено комплексное исследование и диаграммы состояния $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$, и условий кристаллизации $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что позволило провести кристаллизацию данного соединения на затравках в приповерхностном слое расплава.

3.2.2. Выращивание монокристаллов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123). Методика получения монокристаллов при «частичном плавлении» была предложена в работе [76] и позднее неоднократно повторялась разными авторами [63, 77, 78, 9, 152–156]. Использование частичного плавления вместо

полного связано с тем, что область составов, из которых образуются монокристаллы 123, очень узка (0,25—1,23 ат. % Y, тогда как в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ содержание Y составляет 7,7 ат. %) и, как следует из анализа диаграмм состояния, рассмотренных выше, фаза 123 образуется по перитектической реакции, на границе раздела твердой фазы Y_2BaCuO_5 (211) и жидкости. Согласно [157], эта реакция может быть записана в виде:



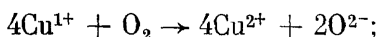
или



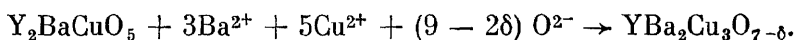
В условиях дефицита в системе купрата бария, вызванного восстановлением при плавлении части CuO до Cu_2O , особую роль при кристаллизации Y-123 играет газовая фаза [157]. В связи с этим рост крупных монокристаллов возможен только вблизи поверхности расплава, контактирующей с окислительной атмосферой, или в объеме расплава на границе с газовыми пузырями, содержащими окислитель (O_2).

В общем случае реакция образования фазы Y-123 может быть разбита на две стадии [157]:

1 — процесс окисления ионов Cu^{1+} на границе раздела газ — жидкость:



2 — процесс образования Y-123 на границе раздела твердая фаза Y-211 — жидкость:



Поскольку рост кристаллов Y-123 происходит на поверхности фазы Y-211, скорость роста определяется скоростью диффузии основных компонентов через слой новой фазы [143]. Последнее обстоятельство объясняет низкие скорости протекания процесса роста Y-123 по перитектической реакции. Протяженный температурный интервал кристаллизации ($\sim 300^\circ C$) не позволяет получать кристаллы фазы Y-123 из переохлажденного расплава, минуя перитектическое превращение, даже при очень высоких скоростях охлаждения вплоть до 10^6 град/с [64, 158, 159].

Процесс получения кристаллов при *частичном плавлении* проводят следующим образом. Механическую смесь оксидов (карбонатов) Y, Ba, Cu нестехиометрического относительно 123 состава нагревают до температур порядка 900 [76] — 1000° C [155]. При этом за счет избыточного содержания BaO и (или) CuO происходит частичное плавление исходного материала (т. пл. $BaCuO_2$ 800° C, CuO (Cu_2O) 1230° C, $BaO_2 \sim 450^\circ C$, $BaO \sim 1900^\circ C$, температура плавления $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на воздухе 925° C, плавление с разложением). При медленном охлаждении в объеме исходного материала растут пластинчатые кристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Зарождение и рост кристаллов происходит в закрытых полостях-пустотах, образующихся за счет выделения кислорода в результате частичного восстановления CuO ($2CuO = Cu_2O + O$) [63, 77]; рост кристаллов происходит в среде, обогащенной кислородом.

В работе [89] проведен анализ составов, используемых разными авторами для получения монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ (см. рис. 10). Область составов, в которых наблюдается частичное плавление [76], показана на рис. 10 пунктиром. Свежевыращенные кристаллы имеют тетрагональную структуру, $T_c \sim 55$ K, после отжига $T_c \sim 86$ K [76]. По данным [76],

кристаллы, полученные из более богатых медью расплавов, имеют более низкие температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Температурный режим, времена нагрева, выдержки в режиме, скорости охлаждения незначительно варьируют в разных работах. В ряде исследований в качестве исходного материала использовали либо керамический 123 [156] с добавками CuO , BaO , либо закаленный спек. Так, в работах [63, 9] нестехиометрическую смесь оксидов-карбонатов доводили до плавления ($1180\text{--}1150^\circ\text{C}$), производили закалку до комнатной температуры, затем вновь нагревали до 900°C [9] или 970°C [63] и выдерживали при этой температуре 4—7 суток, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры. Размер полученных кристаллов достигал 1—2 мм; кристаллы образовывались в виде очень тонких тетрагональных пластинок.

Другой вариант метода частичного плавления предложен в работе [160]. В качестве шихты использовали керамику 123, плавня — смесь BaO_2 и CuO в мольном отношении 1 : 3 или 2 : 5. Содержание шихты во флюсе составляло 0,6—1,2%. Для введения затравок в смесь шихта-плавень добавляли 2 мас. % порошка 123. Эту смесь нагревали в платиновом тигле до 1000°C с предварительной выдержкой при 800°C , выдерживали 2—4 ч и медленно ($20\text{--}107^\circ\text{C}$) охлаждали до полного затвердевания (850°C), после чего тигель охлаждался вместе с печью. Кристаллы с максимальным размером $2 \times 2 \times 0,3 \text{ мм}^3$ росли в полостях у дна и стенок тигля.

Дальнейшим развитием метода частичного плавления можно считать предложенную в работе [152] методику *частичного плавления, многослойной керамики*. Прямым спеканием при 950°C были приготовлены образцы номинального состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YBa}_8\text{Cu}_9\text{O}_x$ и $\text{YBa}_8\text{Cu}_9\text{F}_{\text{W}}\text{O}_z$. Из этих веществ готовили многослойные таблетки, в которых слой состава 123 контактировал с обогащенным Ba и Cu слоем. Таблетки подвергали ступенчатому нагреву до 960°C , выдерживали до 20 ч и охлаждали со скоростью 37°C до 935°C и затем 307 час до комнатной температуры. Процесс вели в атмосфере кислорода. Температура плавления обогащенных Ba и Cu слоев ниже, чем слоя 123, при повышении температуры происходило частичное плавление Y — Ba — Cu — F — O-слоя, на границе раздела слоев и в пустотах, образующихся в слоях, обогащенных Cu и Ba, образовывались кристаллы Y-123 — пластинки с размером ребра порядка 1 мм, толщиной 0,03 мм. Основное преимущество такой методики — отсутствие тигля и снятие, т. о., проблемы загрязнения кристаллов Y-123 продуктами взаимодействия расплава с тиглем.

Для понижения температуры при частичном плавлении в качестве растворителя добавляли In_2O_3 (отношение $\text{In}/(\text{Y} + \text{In}) = 0,05\text{--}0,07$) [161].

Для системы $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$ методы частичного плавления, кристаллизации нестехиометрических составов, кристаллизации из раствора в расплаве качественно одинаковы — тот же состав системы, те же приемы роста. Основное отличие — в количественном соотношении исходных компонентов (повышение доли $\text{CuO} - \text{BaO}$ при переходе к раствор-расплавным методикам) и в соответствующем изменении температуры. В табл. VI сведены данные по получению монокристаллов 123. В таблице представлены в основном работы, выполненные в 1988—1989 гг. Это связано с тем, что в более поздних исследованиях практически повторялась методика первых работ, основное внимание уделялось вариациям температурных режимов (они различны для разных материалов тиглей

Т а б л и ц а VI. Условия получения монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (123)

Метод	Состав системы	Температурный режим. Максимальная температура	Материал тиглы	Размер кристаллов, мм ³	T_c , К (после отжига)	Литера- тура
Частичное плавление	(123) + CuO 78—22%	Повторный нагрев закаленного от 1150 °С расплава, выдержка при 900 °С 4 сут, охлаждение 1°/мин	Pt	1×1×0,2	89	[10]
То же	Y:Ba:Cu=1:4:10	~1000 °С, медленное охлаждение (4—15°/ч до 880°С)	Pt, Ni, Al ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , ThO ₂	1,2×0,8×0,5 (до 4 мм)	55 (до от- жига), 86	[76]
»	(123) + CuO (140—250% избыток)	Закалка расплава от 1180 °С после выдержки 1,5 ч	Al ₂ O ₃	5×5×0,3	—	[63]
»	(123) + CuO + BaCuO ₂	1000—950 °С, медленное охлаждение (25°/ч)	Au	2,5×2,5× ×(0,01—0,08)	—	[155]
»	(123) + CuO 1:3—3:1	1200—1050 °С, охлаждение 15°/ч до 700 °С	Pt, Al ₂ O ₃	5	91,3	[153]
»	Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuO, In ₂ O ₃ In/(Y+In) = 0,05—0,07	960—930 °С, выдержка 70 ч, рост в изотермических условиях; 1025 °С, медленное охлаждение до 970 °С	Al ₂ O ₃	(2—5)×(2—5)× ×(0,2—0,5)	76—90	[161]
»	Y:Ba:Cu = 1:4:10	Степенчатый нагрев (780—980 °С), медленное охлаждение до 830 °С	ZrO ₂ :Y	2×2×0,5	60	[162]
Частичное плавление многослойной керамики	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , YBa ₃ Cu ₉ O _y , YBa ₈ Cu ₉ O _y F _z	Степенчатый нагрев до 960 °С, охлаждение до 935 °С со скоростью 5°/ч	—	1×1×0,03	91,5	[152]
Кристаллизация нестехиометрического расплава	BaO—Y ₂ O ₃ —CuO 15 : 5 : 65	1060 °С, охлаждение 3°/ч до 850 °С	Pt	2×2×(0,01—0,03) (тетрагон.)	Нет перехода	[131]
То же	Y ₂ O ₃ —BaCO ₃ —CuO 0,5 : 4 : 10	1000 °С (2—36 ч), охлаждение 6°/ч до 840 °С в атмосфере кислорода	MgO	Пластины 10×10	80	[163]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Метод	Состав системы	Температурный режим. Максимальная температура	Материал тигла	Размер кристаллов, мм ³	T _c , К (после отжига)	Литера- тура
Кристаллизация нестехиометри- ческого распла- ва	Y:Ba:Cu 1:4:10	1000 °C, охлаждение 6°/ч, вы- держка при 910°С 3 сут, ох- лаждение 12°/ч	Al ₂ O ₃ , Pt	2×2×0,1	70 92,4	[164]
То же	(123) + избыток BaO—CuO	1000—1200 °C, медленное охлаж- дение, P (O ₂) 100—2800 б	Al ₂ O ₃	6×4×0,1	40—70	[147]
Кристаллизация из раствора в расплаве	(123) + эвтектика BaO—CuO в отношении 1:3	1010—1040 °C, медленное охлаж- дение, 4—10°/ч	Al ₂ O ₃ , Pt	8×6 1,5×1,5×0,1	—	[69]
Кристаллизация нестехиометри- ческого распла- ва	Y ₂ O ₃ —BaO—CuO 1 : 2 : 3	Спекание при 930 °C, плавление при 1350 °C, медленное охлаж- дение	Pt	1,5×1,5×0,04	90	[156]
То же	(123) + (BaO ₃ +CuO) (2%) 1:3 2:5	1000 °C, выдержка 2—4 ч, мед- ленное охлаждение	—	2×2×0,3	65	[160]
»	(123) + 3CuO	1236 °C, охлаждение до 700 °C со скоростью 1°/ч	Pt	1,5×1,0×0,2		[165]
»	Y—Ba—Cu—O			1×2×0,1	60	[166]
»	YO _{1,5} —BaCO ₃ —CuO 1 : 4 : 10	1060 °C, охлаждение до 800 °C со скоростью 1—4°/ч	Al ₂ O ₃	Площадь пласти- ны 40 мм ² , тол- щина 10—30 мкм	82	[167]
»	Y—Ba—Cu—O	Медленное охлаждение		1×0,5×0,2 1×1×0,3 2×2×(0,03—0,05)	90 93 90	[168] [169] [170]
Кристаллизация из раствора в расплаве	Y ₂ O ₃ —BaCO ₃ —CuO— (Cu ₂ O)	1060—1150 °C, медленное охлаж- дение (1°/ч), в атмосфере воз- духа или O ₂	Al ₂ O ₃	1,4×1,4×0,3	58—88	[171]
То же	(123) + эвтектика BaO—CuO	Ступенчатое охлаждение		4×2×5×0,1	92	[172, 152]

Т а б л и ц а VI (окончание)

Метод	Состав системы	Температурный режим. Максимальная температура	Материал тигля	Размер кристаллов, мм ³	T _c , К (после отжига)	Литера- тура
Кристаллизация из раствора в расплаве	(123)+(28% BaCO ₃ + +72% CuO) 1:19	1040 °С (15 мин), ступенчатое охлаждение до 990 °С, 7—10°/ч до 930 °С. Введение пористой керамики при 930 °С на 1 ч для удаления расплава	Al ₂ O ₃	До 3 мм	Не указано	[173]
То же	(123) 6,7% + эвтектика BaO + CuO	1020 °С (28 ч), охлаждение до 920 °С со скоростью 1°/ч, де- кантация расплава	Pt, ZrO ₂	15×11×0,4 8×3×1	[174]	[174]
»	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} + KCl + NaCl (весовое отношение 100:11,2:8,8)	1000 °С; выдержка 1 ч, охлажде- ние до 680 °С 1—3°/ч, быстрое охлаждение вне печи на воз- духе	Al ₂ O ₃	До 4 мм по ребру пластины	54 (до отжига, δ = 0,5)	[175]
»	Y ₂ O ₃ —BaO—CuO (4 ат. % Y, 30% Ba, 66% Cu)	1040 °С, охлаждение 0,1—0,5°/ч, декантация при 970—900 °С; температурные осцилляции для уменьшения числа зародышей	Al ₂ O ₃	5×5×2 мм ³ (при скорости охлаж- дения 0,1°/ч)	82—88, ΔT = 2K	[176]
»	Спек 123 Y:Ba:Cu=4:27:69 (I) 6,6:26,6:66,6 (II)	Выдержка 12 ч при 980 °С (I) или 1050 °С (II), снижение температуры 2—4°/ч	—	4×4×0,07 (I) 2,5×2,5×0,1 (II)	[177]	[177]
Градиент темпе- ратуры в тонком слое расплава	123 + (1BaO + 3CuO)	980 °С, температурный градиент 2—5°/см, выдержка при 980 или 960 °С (температура кристалли- зации) 70 ч	—	4×3×0,05	[177]	[177]
Кристаллизация из раствора в расплаве	Y ₂ O ₃ —BaCO ₃ —CuO (3—5%)+(BaO+CuO) эвтектического соот- ношения)	1000—1400 °С, медленное охлаж- дение до 960—900 °С, деканта- ция расплава	Pt	10×10×0,03	93 ΔT = 0,2 K	[80, 82]
То же	Y ₂ O ₃ —CuO—BaCuO ₂ 0,042—0,268—0,707	1050 °С, выдержка 5—15 охлаж- дение до 900 °С 1—6°/ч, слив раствора, охлаждение 20—50°/ч до 400 °С	Al ₂ O ₃ ZrO ₂	5×5×0,1	—	[180]

и квалификации исходных реагентов) и послеростовой обработке кристаллов [178–186].

При большом содержании тугоплавких компонентов нагревание до температуры порядка 900–1000° С приводит к частичному плавлению, повышение доли легкоплавких компонентов и использование эвтектических составов плавня (BaO + CuO) позволяет вести процесс аналогично стандартному методу, кристаллизации из раствора в расплаве. В этом методе критичными являются температурно-временной режим кристаллизации, наличие посторонних примесей, соотношение Y : Ba : Cu в исходной шихте. Общая схема процесса: нагревание до температур обычно порядка 1000–1100° С, выдержка несколько часов для гомогенизации расплава, медленное охлаждение до кристаллизации Y-123 (для разных составов при наличии примесей эта температура колеблется и составляет 960–900° С). После протекания процесса кристаллизации, который происходит при медленном охлаждении расплава, до окончательного затвердевания всего объема исходной смеси желательно удалить жидкую фазу, после чего систему медленно охлаждают до комнатной температуры. Конкретные режимы кристаллизации приведены в табл. VI.

Необходимость *удаления жидкой фазы* при высоких температурах после образования кристаллов Y-123 диктуется невозможностью отделения выращенных кристаллов от затвердевшего плавня растворением последнего, например, кипячением в воде или разных растворах и трудностью механического извлечения кристаллов.

Недостатки методики декантации расплава — тигель нужно быстро вынимать из печи при высокой температуре, кристаллы испытывают термический удар и могут быть повреждены. Кроме того, капли расплава могут остаться на поверхности кристаллов. В этом случае необходимо соблюдать отработанный режим дальнейшей термической обработки, при которой эти капли необходимо довести до плавления, чтобы обеспечить возможность свободного стекания расплава с поверхности кристаллов.

Для облегчения вывода кристаллов из зоны кристаллизации можно также использовать кристаллизацию на Pt-сетке, предварительно помещенной в расплав [187]. Сетку с выросшими кристаллами при определенной температуре поднимают и выводят из расплава в более холодную зону.

Возможно отделение расплава при получении монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при помощи введения пористой керамики, впитывающей расплав. После выдержки ~1 ч при 930° С керамику убрали и продолжали снижение температуры тигля до комнатной [173].

Предложенный метод имеет ряд преимуществ: облегчает отделение кристаллов из застывшего расплава, способствует уменьшению содержания расплава на кристаллах, позволяет *in situ* проводить отжиг полученных монокристаллов. В то же время такая методика обладает и рядом недостатков. К их числу следует отнести возможное разрушение кристалла в центральной части тигля при введении керамики. Загрязнение за счет частичной коррозии керамики существенно для кристаллов, растущих на периферийных участках тигля и у дна.

Удаление расплава с поверхности кристаллов возможно также при использовании способности расплава к «выползанию» по смачиваемой поверхности. Этот метод применили авторы работы [177] при проведении процесса роста в клиновидном зазоре между дном тигля и помещенной в него прокладкой. В таком зазоре создавали температурный градиент 2–5°/см; при длительной (~70 ч) выдержке при 980° С (960° С) раствор

постепенно удалялся за счет «выползания» расплава по смачиваемой поверхности. При более высоких температурах росли более крупные кристаллы.

Обычно «выползание» расплава по стенкам тигля препятствует стабильному протеканию процесса роста кристаллов. Авторы [184] для предотвращения «выползания» расплава погружали в расплав стержень из Al_2O_3 , вдоль стержня создавался температурный градиент, над расплавом образовывалась холодная зона, корка застывшей части расплава покрывала поверхность и препятствовала дальнейшему «выползанию» расплава.

Кристаллизация из раствора в расплаве эвтектики $\text{BaO} - \text{CuO}$ (28—72 мол. %) дает наилучшие результаты. Соотношение 123: ($\text{BaO} + \text{CuO}$) различно в разных работах. Согласно [69] хорошие результаты были получены при нагревании 1 части (123) и 3 частей эвтектической смеси $\text{BaO} - \text{CuO}$ до 1010—1040° С и медленном охлаждении со скоростью 4—10°/ч. Размер отдельных пластинок достигал $8 \times 6 \text{ мм}^2$. При соотношении Y-123 и эвтектической смеси $\text{BaO} - \text{CuO}$ (6—25%): (94-75%) соответственно все еще не наблюдалось полное плавление [146], и имелись все признаки частичного плавления, в том числе образование крупных полостей, в которых росли кристаллы.

Монокристаллы 123 успешно могут быть получены медленным охлаждением полного расплава при содержании Y_2O_3 в смеси менее 5 мол. %. Для гомогенизации расплава температуру доводили до 1100—1200° С [80, 82, 169].

При получении монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$ температурный режим существенно зависит от вида исходного реагента. Так, при использовании в качестве источника бария BaCO_3 расплав нагревается до ~1200° С и без дополнительной выдержки температуру понижают до ~910° С (200°/ч). При более медленных скоростях роста в расплаве накапливается большое количество Pt, которая входит в кристалл и резко снижает T_c . При использовании BaO , BaO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ оптимальный режим сводится к выдержке расплава при 950° С в течение суток с последующим понижением температуры до 900° С со скоростью 1°/ч и меньше. При этом режиме толщина кристаллических пластин 123 возрастает в несколько раз. Таким образом, нами были получены монокристаллы Y-123 для различных физических исследований.

Температурный режим нагрева также зависит от характеристик источника бария. Если таковым является BaCO_3 , то требуется медленное нагревание (507ч [176]) от 800 до 1000° С для полного разложения карбоната бария. Если в качестве источника бария использовать BaO , BaO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ BaCuO_2 , то необходимость в медленном нагреве отпадает.

В работе [163] отмечалась важность определенной длительности выдержки расплава при высокой температуре. Без выдержки, способствующей гомогенизации, большие кристаллы не могут быть получены. Выдержка 4 ч при 1000° С приводила к получению очень мелких (до 1 мм) кристаллов 123 на поверхности расплава. Увеличение времени выдержки при высокой температуре до 36 ч позволило авторам [163] получить пластинки с размером ребра до 10 мм.

Толщина получаемых пластин существенно зависит от скорости охлаждения системы [174, 176]. При $v = 5\text{—}10^\circ/\text{ч}$ образуются пластинки толщиной несколько мкм, при $v = 2\text{—}5^\circ/\text{ч}$ 0,05—0,2 мм, при $v = 0,5^\circ/\text{ч}$ толщина пластинок больше 1 мм. Максимальный размер полученных таким образом пластинок $15 \times 11 \times 0,4 \text{ мм}^3$ и $8 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ (малые скорости охлаждения), условия кристаллизации приведены в табл. VI.

По данным [176] в области оптимальных концентраций компонентов толщина пластинчатых кристаллов 123 составляла 500 мкм, 1 мм, 2 мм при скоростях охлаждения соответственно 0,5; 0,3 и 0,1°/ч. При скоростях охлаждения менее 0,5°/ч на кристаллах появлялись дополнительные грани {101}, {011}. При быстром охлаждении (>30°/ч) наблюдались признаки неравновесной морфологии — дендриты, зигзагообразные края граней {001}.

Толщина пластинок возрастает с увеличением отношения $\text{BaO}/\text{YO}_{1,5}$, увеличением длительности выдержки при максимальной температуре,

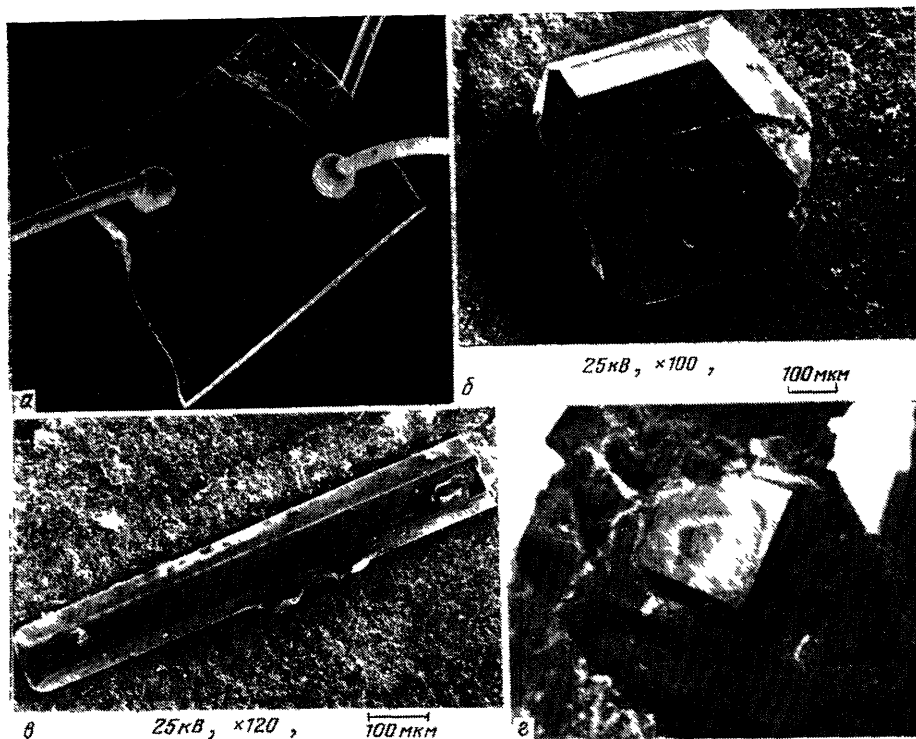


Рис 15. Типичный вид монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и сопутствующих фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ [80, 82]. а — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, б — $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$, в — $\text{Ba}_4(\text{Pt}, \text{Cu})\text{O}_6$, г — BaCuO_2

уменьшению скорости охлаждения системы. Монокристаллы с четкой огранкой растут из шихты с добавкой Cu_2O [120].

На величину T_c и габитус кристаллов оказывает влияние также *наличие примесей*. По данным [174] выращивание в тигле из ZrO_2 или присутствие примеси In, Sn, Nb способствуют образованию тонких пластинок; образованию более крупных кристаллов способствует наличие K, Li, но возрастает тенденция захвата капель расплава на поверхности кристаллов. Отделение расплава от выросших кристаллов легче происходит в присутствии Ti, Mo, V [157].

Типичный вид пластинчатых кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показан на рис. 15. Для улучшения сверхпроводящих характеристик 123 в работе [188] предложено использовать кристаллизацию из раствора в расплаве

Т а б л и ц а VII. Условия получения монокристаллов редкоземельных купратов $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,4+x}$ (R — редкоземельный элемент)

R	Размер кристаллов, мм ³	Метод получения, состав системы	Максимальная температура, температурный режим	T, К	Литература
Pr	≤ 1 мм	Раствор в расплаве, стехиометрическая смесь $\text{Pr}_2\text{CuO}_4 + \text{BaO}_3 + \text{CuO}$	1000 °С, медленное охлаждение 5°/ч до 200 °С	Нет перехода до 4,2 К	[191]
Nd, Gd, Yb	$2 \times 2 \times 0,03$	Раствор в расплаве BaO (28%) — CuO (72%)	1300 °С, медленное охлаждение (25°/ч) при промежуточной закалке от 1250—1300 °С с повторным нагревом до 1040 °С	Не определена	[192]
Nd	Пластины $4 \times 5 (0,5-1)$, кубики с ребром 1 мм	Раствор в расплаве Nd_2O_3 — BaCO_3 — CuO (избыток CuO)	1050—1200 °С, медленное охлаждение, 1,5—5°/ч до 950 °С		[193]
Nd	Пластины $1,2 \times 1,2 \times 0,06$, кубики $1,25 \times 1,25 \times 0,87$	Раствор в расплаве BaCO_3 — Nd_2O_3 — CuO 1) $\text{Ba}:\text{Nd}:\text{Cu} = 2:1:3$, 2) $\text{Ba}:\text{Nd}:\text{Cu} = 2:1:10$	Аналогичны [193]	~75 ($p = 0$)	[194]
Nd	$3 \times 3 \times 0,5$ (пластинки), диаметр 1 мм, длина 5—6 мм	Раствор в расплаве $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + (25\%) + \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_9$ (75%)	а) 1100 °С, медленное охлаждение, 10°/ч до 900 °С б) Загравливание сверху (Pt-провода), 1080 °С, охлаждение 5—10°/ч, скорость вращения проволоки с затравкой 20—30 об/мин	53 ($p = 0$)	[150]
Nd Gd		Раствор в расплаве PbO Gd_2O_3 (10%) — BaO (30%) — CuO (60%)	Медленное охлаждение		[195]
Gd	$3 \times 2 \times 0,2$	Раствор в расплаве (123) 20% + (28%) BaO — 72% CuO 80%	1080 °С, медленное охлаждение, 2°/ч до 650 °С	90 (после отжига)	[196]
Gd	$2 \times 3 \times 6$	Спек из 123 (таблетка диаметром 20 мм, толщиной 2—3 мм)	Ступенчатое охлаждение от 1005 °С (2 ч) — 980 °С (48 ч) — 940 °С (8 ч) — 900 °С (8 ч) — 850 °С (8 ч) — 750 °С (24 ч) — 550 °С (24 ч)	92 ($p = 0$, после отжига)	[197]
Eu	$0,5 \times 0,5 \times 0,05$	Твердофазный синтез	900—950 °С в атмосфере O_2	90—95	[198]
Eu	$1,1 \times 0,56 \times 0,022$	Раствор в расплаве на основе BaO	Медленное охлаждение	90—93	[199]

Таблица VII (продолжение)

И	Размер кристаллов, мм*	Метод получения, состав системы	Максимальная температура, температурный режим	T _c , К	Литература
Eu	2×2×0,5	Раствор в расплаве (423)—CuO в отношении 1:1, 1:2	1150 °С, медленное охлаждение		[171]
Dy	3×3	Раствор в расплаве (423)—CuO (123)—CuO—BaO в отношении 1:2, 1:3 1:6:1,3	970—1157 °С, выдержка 12 ч, охлаждение 17°/ч	Не определено	[200]
Er	1×1×0,3	Частичное плавление состава R Ba ₄ Cu ₈ 5O ₄	930 °С, медленное охлаждение	93, ΔT = 0,4 К	[201]
Er	1×1×0,3	Раствор в расплаве (123) + 3CuO + BaO	1150 °С, медленное охлаждение до 1000 °С, быстрое охлаждение до комнатной температуры, повторный нагрев до 900 °С, охлаждение с печью	81	[202]
Y, Gd, Dy, Er, Tm, Eu, Yb, Lu	2,5×2,5×1 (Y) 4×4×1 (Gd) 5×1,5×1,5 (Eu)	Раствор в расплаве (123) + 6CuO	1160 °С, 4 ч, охлаждение до 900 °С 2—4°/ч	86,5 (ρ = 0)	[203]
Er	1×1×0,3	Раствор в расплаве, Er:Ba:Cu 1:5:10	900 °С, 17 ч, 4000 °С, 17 ч, охлаждение 3—10°/ч до 400 °С выдержка 10 сут	91 (Y, Gd, Er) 90,5 (Yb) 65 (Dy) 80 (Eu, Ho) 78 (Lu) 89 (Tm)	[204]
Nd	1×1×0,4	Раствор в расплаве Nd ₂ O ₃ —BaCO ₃ —CuO, 0,5:2:8, 0,5:4:8,5, 0,5:4:8,5	900 °С, 17 ч, 4000 °С, 17 ч, охлаждение 3—10°/ч до 400 °С выдержка 10 сут	92 (начало)	[205]
Gd	3×3×0,4	Раствор в расплаве, высококачественное плавление в холодном контейнере (Cu), BaCO ₃ + 2CuO + (2—5 мол. %), Gd Ba ₂ Cu ₃ O ₇	1100 °С, охлаждение 3°/ч на воздухе	Нет перехода	[205]
			1200 °С, охлаждение 1000 °/ч	93 (начало)	[206]

в электрохимической ячейке. Отличительная особенность такого подхода — насыщение расплава (70% CuO, 25% BaO, 5% Y_2O_3) кислородом с помощью введения в расплав платинового электрода ($T \sim 950^\circ C$) и создания на поверхности расплава потенциала -250 мВ. В результате активность O_2 в расплаве повышалась от 10^{-6} атм до $\gtrsim 1$ атм. Такой способ позволяет получать сверхпроводящие кристаллы без дополнительного отжига.

Детальные анализы состава Y-123 проводились в немногих исследованиях; обычно отнесение к семейству 123 делалось на основании рентгенографических исследований. Из известных данных следует, что обычно получаемые кристаллы близки к стехиометрии 123, отмечается в ряде случаев систематический дефицит меди Cu(1), 1–10% [163, 189], примеси Pt [180, 92, 190] при выращивании из Pt-тигля, Al [92] (Al_2O_3 -тигель).

В близких условиях могут быть получены монокристаллы других РЗЭ (табл. VII [151, 191–210]). В ряду редкоземельных элементов термическая устойчивость соединений $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и соответственно температура перитектической реакции возрастает с увеличением размера Ln^{3+} [193]. Наибольшей термической устойчивостью характеризуется купрат неодима, $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. С повышением температуры должна возрастать растворимость соединений Ln-123 в эвтектических расплавах $BaCuO_2$ — CuO, что создает более благоприятные условия для выращивания монокристаллов Nd-123. Содержание Nd в жидкой фазе, находящейся в равновесии с Nd-123, выше по сравнению с Y-123 и составляет $\sim 1,6$ ат. % Nd (почти на 30% выше, чем в случае Y-123), что позволило достаточно легко вырастить монокристаллы Nd-123 [150, 193, 194]. У нестехиометрических кристаллов T_c ниже, чем у кристаллов стехиометрического состава: $Nd_{1,2}Ba_{1,8}Cu_3O_x$ примерно на 40 К ниже, чем для $NdBa_2Cu_3O_x$ [209]. Значительно обогащенные Pt пластинки $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_{3-z}Pt_zO_y$ с $x = 0,45; 0,54; 0,66$ не показывают перехода в сверхпроводящее состояние [194]. Сверхпроводящая фаза растет на поверхности полупроводниковой фазы $Nd_{1,5}Ba_{1,5}Cu_3O_x$. Температура плавления этой фазы примерно на $10^\circ C$ выше, чем для $NdBa_2Cu_3O_x$, поэтому фаза (1,5–1,5–3) кристаллизуется первой при охлаждении расплава. Монокристаллы соединений Ln-123 обычно представлены тонкими пластинками с двойниковой и полидоменной структурой. Склонность к двойникованию несколько различна для соединений с разными РЗЭ. По данным авторов [208] система Tm — Ba — Cu — O наиболее благоприятна с точки зрения получения образцов монокристаллов Ln-123 с достаточно крупными монокристаллическими областями. Максимальная монокристаллическая область в полученных монокристаллах достигала размера $\sim 0,7 \times 0,5$ мм². Такие монокристаллы были получены кристаллизацией из раствора в расплаве CuO, $T_c = 91$ – 93 К. Монокристаллические области в кристаллах Y-123 обычно составляют 100×100 мкм; авторы работ [211, 186] сообщили о получении монокристаллических областей размером до 1 мм.

Морфология поверхностей роста монокристаллов Ln-123 указывает на то, что рост происходит из раствора [79]; механизм роста, по-видимому, дислокационный. На поверхности кристаллов, выращенных из раствора в расплаве, независимо от материала тигля, наблюдались полигональные спирали, форма которых зависела от материала тигля: октагональная для кристаллов, выращенных из тиглей CuO и ZrO_2 , квадратная — из Al_2O_3 [179], округлая в случае Pt-контейнеров. Изменение формы спиралей, очевидно, связано с влиянием примесей, переходящих в расплав при частичном растворении материала тигля. Для боковых поверхностей {010}

Таблица VIII. Параметры элементарной ячейки монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å			T_c , К	Примечание	Литература
	a	b	c			
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,8193	3,8852	11,6873		$R_{\text{mт}}$	[50]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	3,857	—	11,8194		$R_4/\text{mт}$	[50]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$	3,863	—	11,837	—	Нет перехода	[169]
	3,826 (2)	3,890 (2)	11,705 (3)	~93	После отжига	[169]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,897	3,824	11,744	92,4		[164]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,8605	3,8613	11,718	~55		[76]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,854	3,861	11,675	88 ($\rho=0$)		[76]
$\text{Y}_{0,92}(\text{Ln})_{0,08}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{O}_x$	3,857	—	11,828	~60	До отжига	[190]
	3,823	3,879	11,735	~93	После отжига	[190]
$\text{Y}_{0,94}(\text{Ln})_{0,06}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,98}\text{O}_x$	3,865	—	11,704	—	До отжига	[190]
	3,368	—	11,604	60—80	После отжига	[190]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,8605	3,8613	11,718		До отжига	[78]
	3,854	3,861	11,675		После отжига	[78]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,857 (1)	3,876 (1)	11,692 (5)	~65 ($\rho=0$)	До отжига	[160]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,855	3,864	11,740	54	После отжига	[175]
	3,842	3,877	11,603	—	И после отжига в кислороде нет перехода, $R_4/\text{mт}$	[191]
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,8918	—	11,6484			
$(\text{Ba}_2\text{P}_{10,3}\text{Pr}_{0,7}^{3+}\text{Cu}_{0,7}^{2+}\text{Cu}_{2,3}^{2+}\text{O}_7)$	3,888	3,873	11,67	—	Пластинки	[193]
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,890	3,877	11,67		Кубики	[193]
	3,859 (1)	3,885 (2)	11,759 (3)		$R_{\text{mт}}$	[192]
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,8410	3,9007	11,7104			[197]
	3,857 (1)	3,859 (1)	11,708 (5)		Свежевыращенные	[76]
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,856 (1)	3,858 (1)	11,704 (4)		После отжига	[76]
	3,846 (2)	3,856 (2)	11,664 (7)		После отжига в другом режиме	[198]
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,866	—	11,735	90—95		[202]
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,822	3,887	11,63			[204]
$\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3,90	3,75	11,67			

характерна воронкообразная морфология, зарождение начинается на вершинах и ребрах кристалла, рост идет по механизму двумерного зародышеобразования. Различие механизма роста для различных граней связано с их различным атомным строением и разной степенью анизотропии связей на поверхности [79, 179, 212, 213]. Параметры элементарных ячеек выращенных монокристаллов Ln-123 приведены в табл. VIII; параметры получаемых сопутствующих соединений даны в табл. IX.

Т а б л и ц а IX. Параметры элементарной ячейки фаз, образующихся в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$

Состав	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å			Литература
		a	b, β	c	
BaCuO_2	Кубич.	18,277	—	—	[210]
BaCuO_2	Ромбич.	9,780	5,627	4,758	[214]
		9,924	5,641	4,746	[210]
$\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$	Тетрагон.	4,386	—	11,856	[215]
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$	Тетрагон.	4,361	—	28,68	[215]
Y_2BaCuO_5	Ромбич.	12,161	7,121	5,664	
$\text{Ba}_x\text{Pt}_{2-x}\text{Cu}_{1-x}\text{O}_y$	Тетрагон.	5,81	—	8,46	[204]
$\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$	Монокл.	12,333	5,751, $\beta = 105^\circ 40'$	7,274	[81]
$\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_3$	Ромбич.	13,207	10,321	5,680	[84, 216]
$\text{ErBa}(\text{Cu}_{1,1}\text{Pt}_{0,9})\text{O}_y$	Ромбич.	10,287	5,659	13,157	[217]
$\text{Ba}_{0,25}\text{Cu}_3\text{Cl}_{2,5}\text{O}_y$	Тетрагон.	5,515	—	13,808	[218]
BaCu_2O_3	Ромбич.	3,785	8,627	6,720	[137]
$\text{Ba}_{41}\text{Cu}_{44}\text{O}_{84}\text{Cl}_2$	Кубич.	18,27	—	—	
$\text{Ba}_8\text{Y}_3\text{Cu}_5\text{O}_{18}$	Тетрагон.	5,787	—	8,014	[219]
$\text{Ba}_5\text{YCu}_2\text{O}_9$	Ромбич.	4,030	4,090	12,160	[219]
$\{\text{Ba}_4\text{YCu}_2\text{O}_{7,5+\delta}[221]\}$	Тетрагон. низкотемпературная	5,811	—	8,017	[221, 215]
$\{(\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6,5+\delta}[220])\}$	Тетрагон. высокотемпературная, псевдокубич.	8,06	—	4,035	[220] [219]

3.2.3. Выращивание монокристаллов $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_8\text{O}_{16-x}$. Это соединение было впервые выделено в эпитаксиальных пленках [222—224], позднее было сообщено о получении этой фазы в поликристаллических слитках [225]. Монокристаллы $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_8\text{O}_{16-x}$ были получены автором [226] методом зонной плавки с радиационным оптическим нагревом в условиях избыточного давления кислорода. Состав Y-248 плавится инконгруэнтно, избыточное давление до 50 атм не подавляет разложение фазы Y-248 (происходит по перитектической реакции), и попытки получения кристаллов из заготовок стехиометрического состава были безуспешными. Известно, что метод зонной плавки можно применять для получения кристаллов инконгруэнтно плавящихся соединений, если использовать исходные жидкие составы, отличающиеся от стехиометрии кристаллизующего соединения. Кристаллизацию соединения 248 проводили из составов, обогащенных CuO и BaO, использовали керамические заготовки диаметром 7—8 мм, длиной ~90 мм. Процесс проводился под давлением кислорода не менее 30 атм, в противном случае наблюдалось сильное выделение O_2 из расплава [226]. В этих условиях были получены текстурированные слитки, состоящие из монокристаллических ламелей размером $2 \times 0,3 \times 0,2 \text{ мм}^3$. Кристаллы имели ромбическую ячейку с параметрами $a = 3,853 \text{ Å}$, $b =$

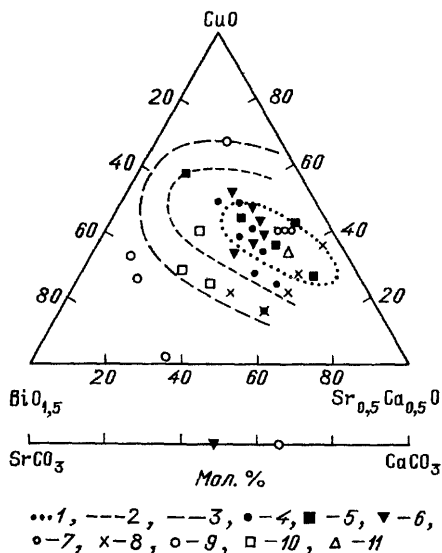
$= 3,861 \text{ \AA}$, $c = 27,04 \text{ \AA}$, $T_c = 81 \text{ К}$. Длительный отжиг на воздухе с последующим охлаждением со скоростью 20° приводил к разложению фазы 248 с образованием $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и CuO .

3.3. Монокристаллы сверхпроводящих фаз в системе Bi — Sr — Ca — Cu — O.

3.3.1. Фазовые соотношения в системе Bi — Sr — Ca — Cu — O. Соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$) — третий класс купратных сверхпроводников, насыщающийся 4 представителями (см. табл. 1) и отличающийся большим числом компонентов, участвующих в образовании химических соединений. Для получения кристаллов используют 4-компонентную систему Bi_2O_3 — SrO — CaO — CuO или более сложную из-за необходимости использования минерализаторов или стабилизаторов фазы с высокой T_c .

С увеличением числа компонентов системы возрастает число их возможных комбинаций и вероятность ошибок упаковки металл-кислородных слоев, вариации таких слоев и вероятность образования фаз с близкими (одинаковыми) параметрами в плоскости a , b , но с различным параметром c . Именно такая ситуация реализуется в Bi — Sr — Ca — Cu — O

Рис. 16. Области кристаллизации сложных купратов в системе $\text{BiO}_{1,5}$ — $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O}$ — CuO . 1 — область получения соединений, обладающих сверхпроводимостью [229]; 2 — область получения соединений с сопротивлением 10^3 Ом/см ; 3 — область получения соединений с сопротивлением 10^5 Ом/см . Кристаллы ВТСП: 4 — [230], 5 — [229], 6 — 110 К-фаза [231], 7 — 110 К-фаза [232]; 8 — кристаллы с металлической проводимостью [229]; 9 — кристаллы-полупроводники [229]; 10 — не ВТСП [230]; 11 — нет кристаллов [230]

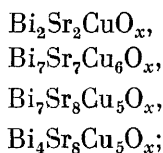


системе, что существенно затрудняет как получение монокристаллов индивидуальных фаз, так и их идентификацию. Первоначально описываемый как сверхпроводящее соединение купрат номинального состава 1112 оказался смесью нескольких фаз [227, 228], составы которых, по данным разных авторов, достаточно существенно различаются. Купрат $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ имеет $T_c < 10$ [228], по данным [23] 20 К. Частичное замещение Sr на Ca приводит к увеличению T_c . На треугольнике составов с эквиатомным отношением Sr : Ca авторы [229] выделили области различного поведения сложных купратов — с проявлением разного типа зависимости удельного электросопротивления от температуры (рис. 16). Видно, что незначительное изменение состава может привести к потере сверхпроводимости [229—232].

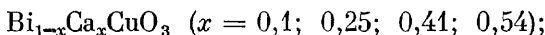
В связи со сложностью системы, фазовые соотношения диаграммы строились для отдельных разрезов и подсистем. В этих подсистемах выявили большой набор двойных и тройных соединений, которые могут быть получены в системе $\text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$.

Фазовые соотношения в системах $\text{BiO}_{1,5} - \text{SrO} - \text{CuO}$, $\text{BiO}_{1,5} - \text{CaO} - \text{CuO}$, $\text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$, $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{BiO}_{1,5}$ исследованы при температурах 500–800° С на воздухе [233]. В двойных подсистемах отмечено образование соединений Bi_2CuO_4 , $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_y$, $0,2 \leq x \leq 0,3$, BiSr_3O_y , Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 , $\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_{8+\delta}$, CaCuO_3 [233, 234]. В тройных подсистемах идентифицированы соединения:

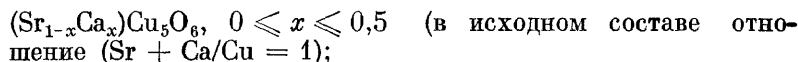
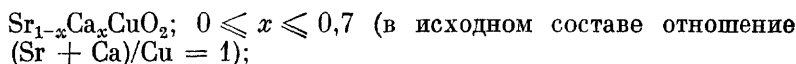
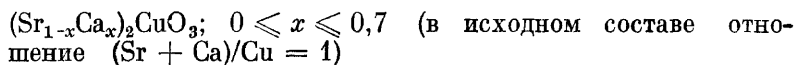
купраты $\text{Bi}-\text{Sr}$:



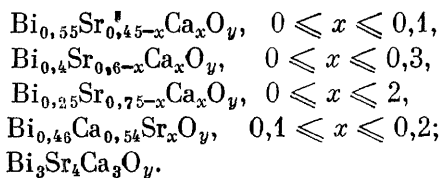
купраты $\text{Bi}-\text{Ca}$:



купраты $\text{Sr}-\text{Ca}$:



тройные оксиды Bi , Sr , Ca : $\text{Bi}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{O}_y$:



Практический интерес представляет также исследованная фазовая диаграмма участка $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y - \text{BiSrCaCuO}_y$ [235] (рис. 17, а). Согласно этим данным, линия ликвидуса фазы 2212 находится в области $1,5 < n < 1,875$. Такие составы рекомендуется использовать для выращивания монокристаллов.

Схематическая фазовая диаграмма псевдобинарной системы

$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O}_4 - (\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ по данным [236] показана на рис. 17, б. Фаза 85 К плавится инконгруентно при температуре выше 900° С; область первичной кристаллизации $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ имеет очень узкий температурно-концентрационный интервал — порядка 20°. Температура кристаллизации $\text{Bi} - 2212$ лежит в интервале 840–860° С; при более низких температурах 840–780° С будет кристаллизоваться $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{CuO}_8$.

О сложности процессов кристаллизации в системе $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ свидетельствует тот факт, что кристаллизация сверхпроводящих фаз разного состава сопровождается выделением целого ряда сопутствующих (а в ряде случаев превалирующих по массе) кристаллических

продуктов. Так, по данным разных авторов в слитке после затвердевания присутствуют:

- твердые растворы на основе купрата кальция $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$;
- твердые растворы на основе купрата стронция: $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ [23], $\text{SrCu}_{1.7}\text{O}_x$ [85];
- оксиды Bi-Sr-Ca : $\text{Bi}_6(\text{Ca}, \text{Sr})_5\text{O}_{14}$ [23], $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$ [237];
- купраты $\text{Bi}_3\text{Sr}_5\text{Cu}_3\text{O}_y$ [238], $\text{Bi}_7\text{Ca}_4\text{Sr}_1\text{Cu}_{0.56}\text{O}_{16}$ [239];
- оксиды меди CuO (Cu_2O).

В четверной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}$ фазы-гомологи представлены соединениями Bi-2212, Bi-2223, Bi-2234 (соответственно 30; 37,

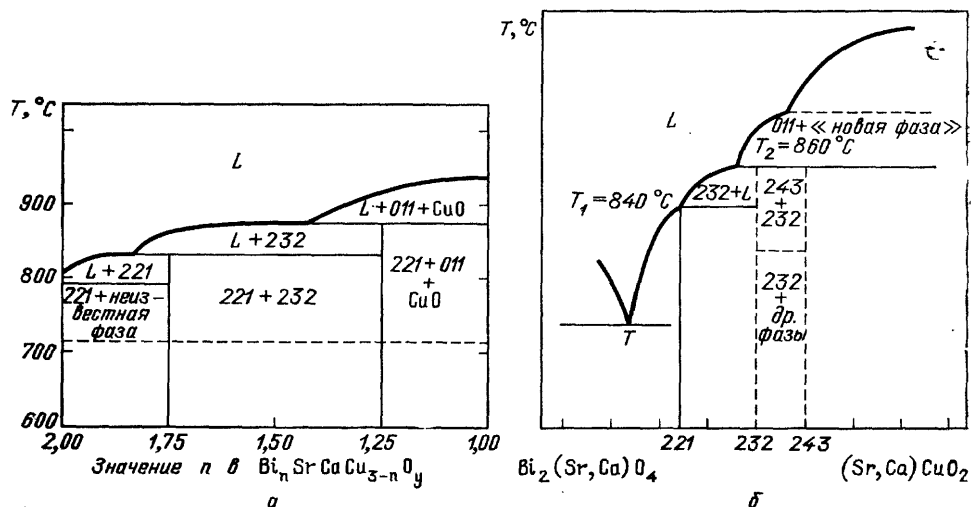


Рис. 17. Фазовые диаграммы системы $\text{Bi}_n\text{SrCaCu}_{3-n}\text{O}_y$, $1 \leq n \leq 2$, (а, [235]) и $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O}_4\text{—}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ (б, [236]). Трехзначный индекс отвечает подстрочным индексам a , b , c в составе $\text{Bi}_a(\text{Sr}, \text{Ca})_b\text{Cu}_c\text{O}_x$

42 Å-фазы). Попытки получения этих фаз из смесей стехиометрического состава даже в случае твердофазного синтеза приводили к получению многофазных образцов. Обзор основных проблем, возникающих при твердофазном синтезе и термообработке сверхпроводящих Bi-Sr-Ca -купратов дан в работе [240].

Одинаковые исходные составы при разных условиях синтеза давали смеси с различным соотношением Bi-Sr-Ca-Cu -фаз. Наиболее легко образуется 85 К-фаза Bi-2212, однако более «чистые» образцы получаются из состава 4334, а не 4424 [241], фаза с более высокой T_c (НО К) — Bi-2223 образуется в небольшом количестве совместно с другими Bi-фазами [242—244]. Введение Pb в качестве изоморфной примеси (замещение Bi-Pb) в зависимости от содержания Pb и условий термообработки стабилизирует образование фазы 2212 и увеличивает долю фазы 2223 в конечном продукте. Оптимальное содержание Pb не должно превышать ~30%, при его большем содержании свинец образует самостоятельную фазу Ca_2PbO_4 [245].

Кроме того, в Bi-Sr-Ca -купратах, в одном и том же структурном типе могут кристаллизоваться соединения с разной степенью замещения Sr-Ca ; строение этих соединений допускает, по-видимому, в зависимости от условий получения, и одновременное вхождение в одни и те же слои Bi, Sr, Ca. Соединение со структурой типа Bi — 2212 по данным (246)

существует в концентрационном интервале $\text{BiO}_{1,5}$ 28—35,7; SrO 16,5—35,5; CaO 8,5—17,5; CuO 27—32 мол.%. Фазы 2201, 2212, 2223 имеют области гомогенности в интервале отношений Ca/Sr соответственно (1 : 1)—(0 : 2); (1 : 1)—(1 : 5); (1 : 1) [247]. При фиксированном оптимальном соотношении Bi: Pb ($\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Cu}_z\text{O}_w$) изменение соотношения остальных компонентов ведет к получению кристаллических фаз с разными T_c (86—104 К [245]). Фазы с более высокими T_c образуются при повышении отношения, Sr/Ca . Авторами [245] предложен оптимальный состав $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,91}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_w$, позволяющий получать образцы с высокими T_c , близкие к однофазным. Электронно-микроскопические наблюдения свидетельствуют о взаимном прорастании фаз с разным c -периодом решетки [248, 249].

При использовании тиглей из Pt или Al_2O_3 в числе кристаллических фаз могут присутствовать также Sr , Ca -алюминаты и сложные Bi—Cu—Sr—Ca—Al -оксиды [23]. Из затвердевшего расплава состава 2224 авторами [87] были получены черные кристаллы в форме гексагональных призм, фаза непроводящая, пересчет приведенных авторами результатов анализа дает состав $\text{Ca}_{5,7}\text{Sr}_{2,2}\text{CuPt}_{0,7}\text{O}_x$. Авторы работы [85] отметили об-

Таблица X. Кристаллографические данные аксессуарных фаз в системе Bi—Sr—Ca—Cu—O

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å			Литература
		a	b	c	
Bi_2CuO_4	Тетрагон.	8,510	—	5,814	[233]
BiSr_3O_y	Ромбич.	16,98	17,04	16,74	[233]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$	Ромбич.	5,39	24,05	34,03	[233]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_6\text{O}_y$	Ромбич.	4,89	5,40	24,83	[233]
$\text{Bi}_7\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_y$	Тетрагон.	5,37	—	24,61	[233]
$\text{SrCu}_{1,7}\text{O}_y$	Гекс.	3,77	—	24,34	[87]
Sr_2CuO_3	Ромбич.	12,695	3,923	3,501	[234]
SrCuO_2	Ромбич.	3,574	16,33	3,920	[234]
$(\text{Sr}_{0,79}\text{Ca}_{0,21})_{1,01}\text{CuO}_{2+\delta}$	Ромбич.	3,509	16,23	3,895	[237]
$\text{Sr}_{0,54}\text{Ca}_{0,46}\text{Bi}_{0,01}\text{Cu}_{3,12}\text{O}_y$	Ромбич.	11,41	13,09	3,91 (c_1) 2,74 (c_2)	[237]
Ca_2CuO_3	Ромбич.	12,240	3,778	3,256	[234]
$(\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{2,25}\text{CuO}_{3+\delta}$	Ромбич.	12,299	3,291	3,795	[237]
$(\text{Ca}_{0,86}\text{Sr}_{0,14})_{1,04}\text{CuO}_{2+\delta}$	Тетрагон.	3,865	—	3,215	[237]
$\text{Ca}_{5,7}\text{Sr}_{2,2}\text{CuPt}_{0,7}\text{O}_y$	Гекс.	16,8	—	11,7	[87]
Sr_4PtO_6	Гекс.	9,74	—	11,90	[85]
$\text{Ca}_{1,75}\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_{0,75}\text{PtO}_6$	Гекс.	9,442	—	11,125	[86]
$\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{1,4}\text{Cu}_{0,7}\text{Pt}_{0,5}\text{O}_y$	Гекс.	17,30	—	12,17	[87]
$(\text{Bi}_{0,37}\text{Sr}_{0,63})_{1,04} \cdot (\text{Cu}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_3\text{O}_y$	Монокл.	5,375	23,955	17,175	[237]
$\text{Bi}_3\text{Sr}_5\text{Cu}_3\text{O}_y$	Ромбич.	5,375	23,955	17,176	[237]

разование платината Sr_4PtO_6 при взаимодействии Bi—Sr—Cu—O расплавов с материалом тигля (Pt); при $T = 1000^\circ \text{C}$ идентифицирован гексагональный купрат-платинат состава $\text{Ca}_{1,75}\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_{0,75}\text{PtO}_6$. Кристаллографические характеристики неспервающих фаз в системе $\text{Bi—Sr—Ca—Cu—O—(Pt)}$ даны в табл. 10.

3.3.2. Выращивание монокристаллов Bi -сверхпроводников системы Bi-Sr-Ca-Cu-O . Для получения монокристаллов Bi -высокотемпературных сверхпроводников были использованы методы кристаллизации из расплава с разной степенью отклонения от стехиометрии как медленным охлаждением расплава, так и различными вариантами зонной плавки вертикальной и горизонтальной, а также методом кристаллизации из раствора в расплаве с использованием минерализаторов (табл. XI; [5, 6, 33, 34, 66–68, 230, 236–238, 250–273]).

На Bi -систему были перенесены все методики, которые дали положительный результат при выращивании монокристаллов в системах La-Sr-Cu-O , Y-Ba-Cu-O .

Наличие четырех фаз-гомологов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_{2n}\text{O}_x$ с близкими параметрами a , b и различающимися параметрами c , инконгруентное плавление этих фаз приводит к росту из растворов-расплавов слоистых эпитаксиальных образований, сложенных различными $\text{Bi}-(\text{Sr}, \text{Ca})$ -фазами. Если составы жидкости, находящиеся в равновесии с твердыми фазами, различаются не очень сильно, то выделение одной твердой фазы или даже незначительная сегрегация на фронте кристаллизации может привести к изменению состава прилегающей жидкости, которая станет равновесной с другой твердой фазой, что и приведет к ее кристаллизации [271]. В свою очередь рост новой фазы приведет к изменению состава жидкости и осаждению либо первой, либо новой фазы. Так, если в результате кристаллизации фазы Bi-2212 жидкая фаза обогащается дополнительными Ca и Cu , могут возникнуть благоприятные условия для кристаллизации фазы Bi-2223 , что приведет к снижению содержания Ca и Cu в расплаве и выпадению в свою очередь фазы 2212 либо 2201 [271, 64].

Наиболее легко растут кристаллы Bi-2212 , Bi-2201 . При понижении температуры гомогенизированного расплава первой кристаллизуется фаза Bi-2201 , кристаллизация начинается при $875\text{--}880^\circ\text{C}$, завершается при $840\text{--}835^\circ\text{C}$ [236, 267]. По мере снижения температуры состав жидкой фазы обогащается висмутом и обедняется медью и, в меньшей степени, кальцием. В интервале температур $840\text{--}780^\circ\text{C}$ растут монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201). В свою очередь эта фаза может реагировать с $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ с образованием Bi-2212 .

Одним из важных моментов, определяющих состав конечных продуктов кристаллизации, является выбор *исходного состава смеси*.

В бескальциевой системе медленным охлаждением расплава ($5^\circ\text{C}/\text{ч}$) при температурах расплава не выше 920°C растут [85] пластинчатые кристаллы слоистого Bi-Sr -купрата с $T_c = 10\text{ K}$, размер пластинок достигал по площади $5 \times 5\text{ мм}^2$. Состав кристаллов отвечает формуле $(\text{Bi}, \text{Sr})_4\text{CuO}_4$ (структурный тип 2201); $0,8 < \text{Sr}/\text{Bi} < 0,9$. Монокристаллы Bi-2201 размером до нескольких мм были получены при медленном охлаждении расплава (составы на линии 221–232) после кристаллизации фазы Bi-2212 (температуры ниже 840°C) [236]. Авторы [258] утверждают, что в составе кристаллических продуктов присутствует фаза с $n_{\text{Cu}} = 2$, аналогичная Bi -, Sr -, Ca -купрату с $T_c = 85\text{ K}$, с параметром $c = 30,6\text{ Å}$. Фазу не удается выделить, она присутствует в виде прорастаний с фазой $n_{\text{Cu}} = 1$. Эти фазы характеризуются отношением $(\text{Bi} + \text{Sr})/\text{Cu} < 2,75$ ($n_{\text{Cu}} = 2$) или $> 3,59$ ($n_{\text{Cu}} = 1$).

Кристаллизация Bi -фаз из расплавов, обогащенных Cu или Bi , обычно приводит к образованию визуально неразличимых кристаллических фаз пластинчатого габитуса. Из обогащенной висмутом смеси были получены пластинчатые кристаллы [261], в составе которых обнаружен избы-

Таблица XI. Условия получения монокристаллов Bi-сверхпроводников

Исходный состав, соотношение компонентов	Состав кристаллов	Материал тигля	Макс. температура, °C	Температурный режим	Размер кристаллов, мм*	T, К	Литература
Bi: (Sr + Ca): Cu 4 : 3 : 2 4334 + Bi ₂ O ₃ + CuO (2112, 8336, 10336) Bi—Sr—Ca—Cu—O 1112 + 3CuO	Bi ₄ (Bi ₁₀ , ₄₂ Sr ₃ , ₂₀ Ca _{0,42})Cu ₂ O _y Bi ₄ (Bi ₁₀ , ₃₈ Sr ₃ , ₂₂ Ca _{2,16})Cu ₄ O _y 4334 Bi ₂ , ₂ (Sr, Ca) ₂ , ₈ Cu ₂ O _y 2212 22 (0, 8) 2 464	Al ₂ O ₃ Au Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	840—960 1000 1200 1150 950	Медленное охлаждение до 500 °C, 10°/ч Выдержка 5 ч, охлаждение до 800 °C, 5°/ч Выдержка при 1150 и 875 °C, медленное охлаждение, 25°/ч (1150—875°), 5°/ч (875—775 °C) Медленное охлаждение до 700 °C, 5°/ч	5×7×(0,02—0,06) 7×5×1 1×1×0,1 Ребро пластинки 4 мм Ребро пластинки до 10 мм	78—84 84,5 80,6 84 80 не СП	[23] [251] [252] [253] [6]
1111; (1, 4) 11 (3, 3) (2, 29):1:1:(1, 45) Bi: Sr: Ca: Cu 1112 Bi ₂ O ₃ : (CaO, SrO): CuO 23:46:31 Bi—Sr—Ca—Cu—O (спек.)	Bi _{4+x} Sr _{6-x-y} Ca _{2y} Cu ₄ O _z $x=0,4, y=2; 1,4$ Bi _{4+x} Sr _{4-x-y} Ca _{2y} Cu ₂ O _z $x=0,6, y=1$ Bi _{3,6} Sr _{3,1} Ca _{1,4} Cu ₄ O _x Bi ₄ Sr _{3,1} Ca ₃ Cu _{4±0,3} O _y 2212	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ —	1065 850 1025	Медленное охлаждение, 15°/ч, 5°/ч Медленное охлаждение до 600 °C, 4—6°/ч Охлаждение до 925 °C, 80°/ч, выдержка 10 ч, охлаждение до 835 °C, 1°/ч	1,2×1,0×0,5 10×10×1 3×5×0,05	93 85 (начало) 86	[254] [237] [255]
1112 + Bi ₂ O ₃ + CuO 2212 1, 8 1, 8 1, 2 1, 2	4 (0, 5) 22 Bi _{1,7} Sr _{1,9} Ca _{1,6} Cu _{2,3} O _y (основная фаза)	— Бестигельный метод	1000—900 (O ₂) 900	Медленное охлаждение, 10°/ч Лазерный нагрев, метод пьедестала	2×2×1	66	[256] [33]
(1+u)Bi ₂ O ₃ + + (2+u){(1-x)SrCO ₃ + + xCaCO ₃ } + (2+w)CuO (0≤u, v, w≤0,3) 0≤x≤1 Bi ₂ O ₃ ·2SrCO ₃ ·2CuO— —1,3Bi ₂ O ₃ ·2,3CaCO ₃ × ×2,3CuO	2111 (Ca, Sr) (Cu, Bi)O _{2+δ} 3503 (платинки) 3503 (иглолки)	—	1400	Охлаждение до 800 °C, 7°/ч	1×1×0,2 0,5×0,5×0,05 0,2×0,2×1	—	[238]

Т а б л и ц а XI (продолжение)

Исходный состав, соотношение компонентов	Состав кристаллов	Материал тигля	Максим. температура, °C	Температурный режим	Размер кристаллов, мм ³	T, К	Литература
Bi—Sr—Ca—Cu—O	Смесь купратов $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{1,0})\text{Cu}_2\text{O}_8$	Зонная плавка	$T_{\text{пл}}$	Перемещение расплавленной зоны 1 мм/ч; O_2 0,6 л/ч	8×3	92	[257]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:SrCO}_3\text{:CaCO}_3\text{:CuO}$ 1:1,5:1,5:2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_{1,2}\text{Cu}_{1,7}\text{O}_y$ $\text{Bi}_{2,3}\text{Sr}_{1,2}\text{Ca}_{1,4}\text{Cu}_2\text{O}_y$	Al_2O_3	1100	Ступенчатое охлаждение до 970 °C, 5 циклов с разницей температур 20 °C	Пластины	80	[258]
2212	2212, 2223	Al_2O_3	1200	Быстрое охлаждение до 910 °C, медленное охлаждение до 760 °C (3—4 °C/ч)	8×5×1	89 (начало, после отжига) 92 (нач.), 78—80	[230]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}$ 2212, 2122, 1112	2212, 2112		950	Ступенчатый нагрев до 900 °C, выдержка 4 ч, охлаждение 1 °C/мин до 600 °C, 20 °C/мин до 25 °C			[34]
4334 + (Bi_2O_3 + CuO) (избыток)	2201 2212 2223	Al_2O_3	1140	Охлаждение до 890 °C, выдержка несколько суток (фаза 2223 — 7 суток)	Пластины	40 85 110	[240]
1112 (питательный стержень)	1112	Бестигельный метод	950—900	Метод плавающей зоны, лазерный нагрев, скорость вытягивания 0,017—10 мм/мин	Нитевидные кристаллы, диаметр 0,5—1,5 мм 5×20×0,3	85	[66]
2 1,3 1 2	$\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,2}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$	Pt	900	Метод зонной перекристаллизации, скорость перемещения расплавленной зоны 0,5—2 мм/ч		85—87	[239]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:SrO:CaO:CuO}$ 4:3:3:4	2212		875 878	Частичное плавление Полное плавление Скорость охлаждения 5 °C до 750 °C	2×2×1 (сростки) 1×1×0,02	90 (ρ = 0)	[259]
{4,1 Bi_2O_3 —2 SrCO_3 —0,8 CaCO_3 —2CuO} (50%) — {0,54KCl—0,46KF} (50%)	$\text{BiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,6}\text{CuO}_4$ (2212) $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,4}\text{Ca}_{0,3}\text{CuO}_x$	Pt	600	Медленное охлаждение, испарение растворителя		80	[61, 260]

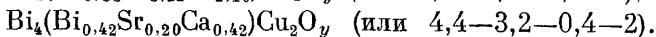
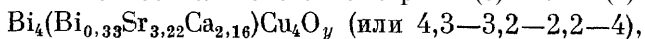
Т а б л и ц а X I (продолжение)

Исходный состав. соотношение компонентов	Состав кристаллов	Материал тигля	Максим. темпера- тура, °С	Температурный режим	Размер кристаллов, мм ³	Т с, К	Лите- ратура
Спекс 2242 + KCl (30 мас. %)	$\text{Bi}_{1,2}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x \sim 1,1-1,2$)(2242)		900	Нагревание до 900 °С, 300°/ч, выдержка 3 ч, охлаждение до 776 °С, 5°/ч	$3 \times 3 \times 0,03$	89	[261]
4334 + (KCl + NaCl) 1112 + (KCl + NaCl)	Две фазы с $c = 30, 80-30, 93$ $c = 24, 51$ Å		960	Медленное охлаждение, 5°/ч	$10 \times 5 \times 0,5$	80	[67]
1112 + KCl (1:10 по весу)	1112	Pt	850	Медленное охлаждение	$10 \times 10 \times 0,05$	80	[68]
1112 + KCl (80 мас. %)	$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$	Pt	910	Нагрев 100°/ч, выдерж- ка 0,5 ч, быстрое ох- лаждение до 25 °С	$1 \times 1 \times 0,05$	86	[262]
Pb:Bi:Sr:Ca:Cu 1:4:3:2:3	$\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	Al_2O_3	1030	Выдержка 6 ч, медлен- ное охлаждение до 800 °С, 2—10°/ч	$10 \times 4 \times 3$	82 ($\rho = 0$)	[263]
2242 + KCl (1:4 по весу)	2242 $\text{Bi}_{1,2}\text{Sr}_{2,1}\text{Ca}_{0,3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ $\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cu}_2\text{O}_y$	Pt	950	Нагрев за 14 ч, охлаж- дение до 740 °С, 3°/ч, быстрое охлаждение до 25 °С	10 мм ²	85—87	[264]
1113 1115	$\text{Bi}_{1,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Cu}_2\text{O}_y$ $\text{Bi}_{1,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Cu}_2\text{O}_y$	Al_2O_3	960	Охлаждение до 760 °С, 6°/ч, закалка в жид- кий азот	$5 \times 7 \times (0,005-0,01)$	50	[265]
1112 + KCl (NaCl) 1:4 по весу	2242		875	Охлаждение до 760 °С, 10°/ч	—	84	[5]
$\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ 33—24—18—25 ат. %	2242	Al_2O_3	870—820	Медленное охлаждение, рост на затравку в приповерхностном слое	$1 \times 0,5 \times 0,1$ 5×2	85	[236]

Т а б л и ц а X I (о к о н ч а н и е)

Исходный состав, соотношение компонентов	Состав кристаллов	Материал тигля	Максим. температура, °C	Температурный режим	Размер [кристаллов, мм ³	T, K	Литература
$\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{O}_y$ + $\text{SrCaCu}_4\text{O}_8$	$\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{O}_y$ $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Ca}_{0,75}\text{Cu}_{1,5}\text{O}_y$ (на дне под слоем $\text{SrCaCu}_4\text{O}_8$), $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{1,5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	Al_2O_3	1020	Выдержка при 1020 °C 12 ч, охлаждение 60°/ч до 920 °C, выдержка 10 ч, охлаждение 1°/ч до 820 °C, 10°/ч до 100 °C	$1,5 \times 1 \times 0,1$ $3 \times 1,5 \times 0,7$	77	[266]
$\text{BiO}_{1,5}\text{—SrCO}_3\text{—CaCO}_3\text{—CuO}$ (22—34) — (20—23) — (11—15) — (31—34) %	$\text{Bi}_2(\text{Sr, Ca})_3\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 2223 2201	Pt	930	930 °C, 12 ч, охлаждение 2°/ч до 800—820°, температурный градиент 5—10°/см	$12 \times 8 \times 0,1$ $0,15 \times 0,1 \times 0,05$	70—96 (сер.) 110 (сер.) 10—25 (сер.) 84	[267]
$\text{Bi}_6\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$	2212	Al_2O_3 Pt	880	Охлаждение 880—800 °C со скоростью 0,4—2,2 °/ч, далее охлаждение с пенью	$5 \times 3 \times 1$		[268]
2212	3, 3—2, 6—1, 1—2		1200	Охлаждение за 2 ч до 910 °C, охлаждение 10°/ч до 500 °C	12	83	[269]
$\text{Bi—Sr(La)—Ca(Y)—Cu—O}$ $\text{Bi}_2\text{S}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{1-y}(\text{Na, Y})_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ (10% избыток относительно 2212) 2, 4:2:0, 95:2	Bi—Sr—Ca—Cu 2, 1—1, 94—0, 88—2, 07	Al_2O_3	1010	Охлаждение до 900 °C выдержка 1 ч, охлаждение до 775 °C, 30°/ч, до 20 °C, 50°/ч	2 см ² , толщина 20—100 мкм	90	[270]

точный Bi относительно стехиометрии 4(6)4 или 4(4)2. Это фазы:



Кристаллы представлены очень тонкими пластинками, толщина 20—60 мкм при размерах перпендикулярно оси *c* порядка 5—7 мм [21]. Кристаллы были получены медленным охлаждением расплава (температура 860—940° С) из исходной смеси с соотношением Bi: (Sr + Ca) : Cu = — 4 : 3 : 2. Монокристаллы близкого состава $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{2,6}\text{Cu}_2\text{O}_x$ были получены и при использовании исходных смесей другого состава: 2112, 8336, 10336 (т. е. 4334 + избыток Bi_2O_3 и CuO [251]). Для полученных кристаллов отношение Sr/Ca нестабильно и по кристаллу может меняться от 1,05 до 1,13.

Из шихты с малым содержанием висмута $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ никаких монокристаллов не было получено [230], тогда как из значительно обогащенной Bi смеси растут только непроводящие кристаллы. При отношении Bi/Cu ~ 4 образуются несверхпроводящие кристаллы с параметром $c = 24,53 \text{ \AA}$ [92] — соединение $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_x$. При отношении Bi/Cu ≥ 4 образуются кристаллы с $T_c \sim 85 \text{ K}$, $c = 30,69 \text{ \AA}$. Состав кристаллов $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$. Фазы, значительно обогащенные Bi [21], например, $\text{Bi}_4\text{Sr}_{2,4}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [6], $\text{Bi}_{4,84}\text{Sr}_{3,20}\text{Ca}_{0,42}\text{Cu}_2\text{O}_y$ [21] или, наоборот, практически не содержащие Bi (Sr, Ca-купрат, обедненный Bi [254], например $\text{Bi}_{0,04}\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,7}\text{Cu}_2\text{O}_x$) не являются сверхпроводниками, температурная зависимость $\rho(T)$ характеризуется полупроводниковым ходом. Для этих фаз характерны меньшие значения параметра c (19,54 Å [254], 24,3 Å [21]).

Оптимальным составом для получения Bi, Sr, Ca-сверхпроводящих монокристаллов авторы [230] считают состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Ими получены кристаллы с $T_c = 89 \text{ K}$ (начало), размер кристаллов $8 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$. Для увеличения размера кристаллов авторы использовали следующую процедуру: тигель из Al_2O_3 с составом 2212 нагрели в печи до 1200° С, выдержали 2 часа, быстро охладили до 910° С (температура у дна, в верхней части тигля — 950° С), затем медленно охлаждадали со скоростью 3—47ч до 760° С (у дна), 107ч до 500° С. Размер полученных кристаллов достигал $12 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$, $T_c = 109 \text{ K}$ (начало), 83 K (конец).

Исходный состав 2212 дает две фазы — 85 K-фазу с параметром $c = 30,7 \text{ \AA}$ (фаза 2212) и 110 K-фазу с $c = 36,4 \text{ \AA}$ (фаза 2223). Обе эти фазы образуют структуры прорастания [230].

Для получения кристаллов Bi — 2212 оптимальное соотношение исходных оксидов, по [236], должно составлять 33% $\text{BiO}_{1,5}$, 24% SrO , 18% CaO , 25% CuO .

В работе [237] исходные составы выбирались на линии между составом 4334 и бинарной эвтектикой 90% Bi_2O_3 —10% CuO , которая плавится при $T \sim 600^\circ \text{ C}$. Для исходных составов 2122, 2212, 1112 [34] максимальная температура нагрева составляла 950—900° С, при нагреве ниже 900° С кристаллы не росли, более высокие температуры не давали никаких преимуществ. Авторы использовали достаточно быстрое охлаждение (607ч в интервале 900—600° С, 1207ч в интервале 600—25° С). Уменьшение скорости охлаждения в 10 раз не приводило к возрастанию выхода или размера получаемых кристаллов. Отмечалось, что состав пластинчатых Bi-купратов в общем повторяет исходный состав.

Авторы [257] для получения монокристаллов Bi — ВТСП применили способ *циклического изменения температуры*. Циклированием температуры расплава с исходным составом $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{CaCO}_3 : \text{CuO} = 1 : 1,5 : 1,5 : 2$

ими были получены пластинчатые кристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,2}\text{CaCu}_{1,7}\text{O}_{6,9+\delta}$. После выдержки в течение 20 ч при 1100°C температуру понижали до $\sim 970^\circ\text{C}$ (1007°C), затем проводили короткие циклы повышения — понижения температуры, в каждом последующем цикле максимальная температура была на 20°C ниже. После пятого цикла температуру снижали со скоростью $10^\circ/\text{ч}$ до 700°C . На рентгенограммах индицировали две фазы (24 и 30 — Å). Свежевыращенные кристаллы показывали широкий переход в сверхпроводящее состояние с температурой начала перехода при 115–80 К. Отжиг на воздухе при 810°C в течение 24 приводил к повышению T_c (начало перехода при 115 К), на кривой $\rho(T)$ появлялась ступенька. Среди Bi-фаз максимальная T_c (105 К) наблюдается у фазы идеального состава $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (фаза 2(4)3, если не разделять Sr и Ca). Кристаллы этой фазы были получены в работе [274], размер кристаллов $0,5 \times 0,5 \times 0,025 \text{ мм}^3$.

Соотношение основных компонентов в твердой фазе при выращивании из растворов-расплавов разной стехиометрии существенно отличается от состава жидкой фазы. Так, при исходной шихте с соотношением $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 2 : 1 : 2$ полученные кристаллы имели состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,48}\text{Ca}_{0,6}\text{Cu}_{1,56}\text{O}_x$ [275], при исходном соотношении $2,4 : 2 : 0,95 : 2$ состав кристаллов отвечал формуле $\text{Bi}_{2,10}\text{Sr}_{1,94}\text{Ca}_{0,85}\text{Cu}_{2,07}\text{O}_x$ [270]. Авторы [265] отметили следующее изменение катионного состава относительно исходного: Bi 2,4 в исходной шихте и 2 в кристалле, Sr $2 \rightarrow 1,9$, Ca $0,95 \rightarrow 0,8$, Cu $2 \rightarrow 2,1$. Некоторый дефицит Ca, Sr может быть связан как с возможными замещениями Bi—Cu, Sr, Ca, так и с характерным строением Bi-фаз, проявляющимся в несоразмерной периодичности вдоль оси b . Дефицит Ca, Sr проявляется в полученных кристаллах практически всегда, хотя по данным [246] для составов вблизи Bi-2212 при нормировании на CuO коэффициенты распределения составляют $K_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 0,99\text{—}1,09$, $K_{\text{SrO}} = 0,86\text{—}0,96$, $K_{\text{CaO}} = 0,5\text{—}0,95$, т. е. составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, различаются незначительно [246].

Для понижения температуры кристаллизации разные авторы использовали избыток легкоплавкого компонента Bi_2O_3 [270], CuO [252, 265] или Bi_2O_3 , и CuO [251].

Получение монокристаллов с отношением $\text{Sr}/\text{Ca} > 1$ описано в работе [252]: при исходном составе $1112 + \text{CuO}$ (отношение $1 : 3$) были получены кристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ размером $1 \times 1 \times 0,1 \text{ мм}^3$. По данным разных авторов, в сверхпроводящих образцах состав изменяется в пределах $\text{Bi}_{2,66-8}\text{Sr}_{1-4,2}\text{Ca}_{1,6-4}\text{Cu}_4\text{O}_y$. Для этих соединений характерен параметр $c = 30,7 \text{ Å}$. Для выращивания монокристаллов сверхпроводящих Bi-фаз широко использовали методы направленной кристаллизации [267–270, 265]. Простейший способ — создание температурного градиента вдоль контейнера. Авторы [267] создавали в Pt-контейнере температурный градиент 5–10 $^\circ\text{C}/\text{см}$. Для гомогенизации расплава и удаления CO_2 смесь оксидов и карбонатов (табл. XI) выдерживали при 930°C 12 ч и затем охлаждали до $820\text{—}800^\circ\text{C}$ со скоростью $2^\circ/\text{ч}$. При температуре $875\text{—}880^\circ\text{C}$ начиналась кристаллизация фазы 2212; в участках слитка, формирующихся при более низких температурах, обнаружены фазы Bi — 2201 ($c = 24,4\text{—}24,6 \text{ Å}$, $T_{c, \text{сер}} 10\text{—}25 \text{ К}$), CuO, $\text{Ca}_2\text{SrBi}_4\text{O}_9$, Bi_2CuO_4 , (Pt, Cu) $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{O}_x$. В слитке (высокотемпературный участок) в виде очень мелких кристаллов ($0,15 \times 0,10 \times 0,05 \text{ мм}^3$) обнаруживалась также фаза Bi-2223.

Метод горизонтальной зонной перекристаллизации был использован авторами [239] для получения монокристаллов Bi-сверхпроводников. Лодочку с шихтой (спек состава 2—1,3—1—2) со скоростью $0,5\text{—}2 \text{ мм}/\text{ч}$

перемещали через зону с температурой 900°C , ширина расплавленной зоны до 10 мм. В экспериментах длительностью 5–10 суток были получены текстурированные образцы, состоящие из пластин Bi-Sr-Ca -купрата, упакованных перпендикулярно поверхности расплава и легко отщепляющихся от массивного образца по спайности перпендикулярно (001). Размер таких пластин достигал $5 \times 20 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Типичный вид этой фазы представлен на рис. 18. Пакеты пластин переложены поликристаллическими выделениями фаз $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ и $\text{Bi}_7\text{Ca}_4\text{Sr} \cdot \text{Cu}_{0,56}\text{O}_x$. Рентгенографические исследования обнаруживают следы этих фаз в общей массе образцов. После отжига в кислороде образцы показывали нулевое сопротивление при 85–87 К. Слабый излом при 110 К на кривой температурной

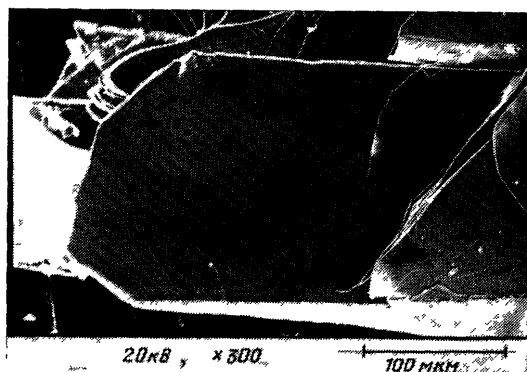


Рис. 18. Типичный вид монокристаллов Bi-2212 (зонная перекристаллизация)

зависимости сопротивления свидетельствовал о наличии в текстурированном образце некоторого количества более высокотемпературной фазы.

Монокристаллы сверхпроводящей фазы в виде тонких пластин в смеси с другими фазами были получены методом вертикальной зоны плавки в токе O_2 (0,6 л/ч). Расплавленную зону шириной несколько мм создавали с помощью галогенной лампы мощностью 1,5 кВт [256]. Авторами [28Г] была предпринята попытка получения монокристаллов состава 2212 методом пьедестала с лазерным нагревом. Позднее [66] методом плавающей зоны (плавление с помощью лазера) были получены текстурированные кристаллические образцы. Bi-Sr-Ca-Cu-O номинального состава 1112 с использованием затравочного и питательного стержней, полученных обычным твердофазным синтезом. Кристаллы росли при скоростях вытягивания 0,17–10 мм/мин при температурах $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$. Полученные образцы диаметром 0,5–1,5 мм были текстурированы и содержали монокристаллические участки.

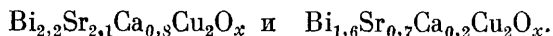
Метод бестигельной зонной плавки был использован в работах [276, 277] для направленной кристаллизации соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Кристаллизацию проводили зонной плавкой заготовки стехиометрического состава [277] на затравку $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ в атмосфере воздуха. Полученные слитки имели слоистое строение, отдельными фрагментами которого были вытянутые вдоль оси слитка монокристаллические пластины (ламели) с размерами до $10 \times 2 \times 0,03 \text{ мм}^3$. Как указывалось выше, введение в систему свинца стабилизирует образование высокотемпературных сверхпроводящих фаз, и в большинстве работ, выполненных в последнее время, применялась уже более сложная система Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O

для получения как дотированных свинцом, так и чистых Bi-купратов (см., например, [178, 278—280]) с сохранением приемов, используемых при проведении процесса в отсутствие свинца.

В присутствии Pb наблюдается большой выход кристаллов Bi-2212, несколько ниже температура кристаллизации. Свинец не всегда входит в решетку кристаллического соединения; во всех случаях наблюдается интенсивное испарение его в процессе кристаллизации. Стехиометрия кристаллов, как и в случае нелегированных Pb, отличается от стехиометрии расплава: из шихты с соотношением Bi : Sr : Ca : Cu : Pb = 4 : 3 : 2 : 3 : 1 получены кристаллы с катионным отношением 3 : 2 : 1 : 3 : 0,6 [178].

Авторы работы [280] отмечали влияние свинца на строение кристаллизующихся фаз. Так, из бескальциевой системы Bi—Sr—Cu—O кристаллизацией из расплавов состава 223 были получены монокристаллы Bi-2201 с моноклинной структурой, а из шихты $Pb_{0,2}Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ — кристаллы Bi-2201 с ромбической ($a = 5,41 \text{ \AA}$, $b = 5,42 \text{ \AA}$, $c = 24,03 \text{ \AA}$) решеткой с дополнительной модуляцией в плоскости a , b из-за присутствия свинца.

Кроме уже описанных методов выращивания монокристаллов Bi-системы из нестехиометрических расплавов, где растворителями служили взятые в избытке CuO, Bi_2O_3 , PbO либо их смеси, для получения кристаллов оказалось возможным использовать традиционные раствор-расплавные методики с применением хлоридных флюсов [5, 67, 68, 260, 261, 264, 281]. Из раствора в расплаве смеси хлоридов или из раствора в расплаве KG1 [261] были получены монокристаллы $Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_{8+\delta}$. Авторы [261] из нитратных растворов получали осадок с отношением Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2, прокаливали при 500° С, затем смешивали с KCl (70 мас. %) и нагревали со скоростью 300 град/ч до 900° С. После трехчасовой выдержки расплав медленно охлаждали до температуры плавления KG1 (776° С), полученные пластинки отмывали от KG1 водой. Состав полученных кристаллов $Bi_{2,2}Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_y$ ($x = 1,1—1,2$). Авторами [258] были получены монокристаллы двух фаз: $BiSr_{0,8}Ca_{0,6}CuO_x$ ($T_c = 80 \text{ K}$) и $Bi_{2,1}Sr_{1,4}Ca_{0,3}Cu_2O_y$ из раствора в расплаве 0,54 KCl — 0,46 KF (эвтектический состав, температура 600° С) при испарении растворителя (температура порядка 900° С). Авторы нашли, что процесс испарения описывается кинетическим уравнением первого порядка, при постоянной температуре относительное количество испаренного растворителя прямо пропорционально времени испарения. В общем случае KCl не является идеальным растворителем для Bi-купратов из-за гравитационного расслоения расплава: две жидкие фазы сосуществовали в объеме расплава: расплавленный Bi—Sr—Ca-купрат на дне и расплав KG1, насыщенный фазой Bi — 2212 над ним [264]. Соответственно при медленном охлаждении в затвердевшем расплаве обнаруживали две фазы:



Состав кристаллов и морфология их сильно зависят от соотношения 2212/KCl в исходной смеси. Авторы работы [281] спекы состава 1112 или 2212 нагревали с эквимольной смесью KCl + NaCl до 890° С, после двухчасовой выдержки Pt-тигли охлаждали со скоростью 47ч до 630° С, затем 30—40°/ч до комнатной температуры. Хорошие кристаллы были обнаружены в области над пустотами. Если раствор-расплав содержал <6% растворенной фазы Bi-1112, образовывались кристаллы Bi-2201, если ~ 10% Bi-2212. Кристаллы Bi-2212 легко образовывались в расплаве

KCl + NaCl, содержащем 18–20% фазы Bi-2212. С увеличением концентрации растворенного вещества призматические кристаллы (Bi-2201) сменяются пластинчатыми.

Кристаллы Bi-2212 могут быть получены только при обогащении раствор-расплава Cu и Ca, поскольку в этом случае подавляется реакция разложения Bi-2212 [281]:



Основное преимущество раствор-расплавленной методики с использованием расплавов галогенидов — возможность последующего отделения Bi-фаз промывкой в воде или слабых электролитах. Такая промывка не приводила к ухудшению сверхпроводящих характеристик кристаллов.

Таким образом, монокристаллы Bi-2212 с $T_c \sim 85$ К получают достаточно воспроизводимо в разных по составу системах и при различных режимах процесса роста. В то же время получить монокристаллы 110 К-фазы Bi-2223 в «чистом» виде не удается — образуются структуры прорастания обеих фаз. Предпринимались попытки получения фазы с более высокой T_c за счет длительного отжига (7 и более суток). Предполагалось, что в таком режиме разупорядоченная фаза перейдет в монофазу Bi-2223. Однако структурные различия фаз 2212 и 2223 очень малы, следовательно, разница в их свободных энергиях образования тоже очень мала, что препятствует надежному разделению условий образования этих фаз [282]. Температуры образования фазы Bi-2223, согласно [283], составляют 872–877° С. Добавление свинца снижает эти температуры до 835–869° С. Параметры элементарной ячейки, измеренные на монокристаллах сверхпроводящих фаз, полученных в системах на основе оксидов висмута, приведены в табл. XII. Кристаллы, полученные разными исследователями, существенно различаются по соотношению основных компонентов, но в большинстве случаев имеют $T_c \sim 80$ К (после отжига в кислороде), т. е. принадлежат к структурному типу Bi-2212. Кристаллы сверхпроводящих фаз представлены тонкими пластинками; хорошая спайность, вытекающая из строения этих соединений, позволяет легко скалывать их. Предполагается, что такое скалывание легче всего проходит по Bi-слоям вследствие аномально больших межатомных расстояний в Bi-слоях [260]. Морфология поверхностей роста свидетельствует о росте из раствора [286], механизм роста, по-видимому, дислокационный — травление поверхностей роста выявляет наличие дислокаций [288].

3.4. Монокристаллы $\text{M}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+d}$ (M = Nd, Sm, Eu).

3.4.1. Диаграмма состояния системы Nd_2O_3 –(CeO₂)–CuO. Диаграммы состояния систем Nd_2O_3 –CuO, $(0,85\text{Nd}_2\text{O}_3 + 0,3\text{CeO}_2)$ –CuO были исследованы в работах [287, 288]. Купрат неодима Nd_2CuO_4 плавится инконгруентно при температуре 1240° С, линия ликвидуса ниже 1240° С обнаружена в области составов между 82 и 93 мол.% CuO [287]. В системах обнаружены простые эвтектики с координатами 1060° С, 7,5% Nd_2O_3 , 92,5% CuO (система Nd_2O_3 –CuO) и 1150° С, 6% Nd_2O_3 , 94% CuO (система Nd_2O_3 –CeO₂–CuO) (рис. 19), что подтверждает возможность выращивания кристаллов чистого и Ce-замещенного купрата неодима из обогащенных оксидом меди составов системы Nd_2O_3 –CeO₂–CuO.

3.4.2. Выращивание монокристаллов $\text{M}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+d}$ (M = Nd, Sm, Eu). Монокристаллы Ce-замещенного купрата неодима были выращены из нестехиометрических расплавов с избытком CuO в ряде случаев с избытком

Таблица XII. Параметры элементарной ячейки и значения T_c кристаллов, полученных в системе Bi—Sr—Ca—Cu—O

Состав	Размер и форма кристаллов, мм ³ .	Параметры элементарной ячейки, Å			T_c , К	Литература
		a	b	c		
Bi ₄ (Bi _{0,88} Sr _{3,22} Ca _{2,16})Cu ₄ O _y (2212)	5×7×(0,02—0,06)	5,3988	5,3934	30,73	78—84	[23]
Bi _{4,4} Sr _{4,2} Ca _{1,4} Cu ₄ O _y (4112)	Пластинки с ребром до 10 мм	5,403	3,395	24,5	80	[6]
Bi _{4,4} Sr ₄ Ca ₂ Cu ₄ O _y (2212)	Пластинки с ребром до 10 мм	5,403	3,395	30,70	80	[6]
Bi _{4,0} Sr _{3,9} Ca _{1,5} Cu _{3,8} O _y (2212)	Пластинки с ребром 4 мм	5,40	5,40	30,6	90	[253]
BiSr (Ca _{0,88} Sr _{0,28} Bi _{0,40}) ₂ Cu ₂ O _y (2212)	1,2×1,0×0,5	5,42	5,44	30,78	93	[254]
Bi ₄ Sr _{0,5} Ca ₂ Cu ₃ O _x	2×2×1	5,42	27,18	30,67	79	[256]
Bi ₄ (Bi _{0,42} Sr _{3,20} Ca _{0,42})Cu ₂ O _y	Пластинки	5,382	5,376	24,384	—	[23]
Bi _{2,0} (Bi _{0,2} Sr _{1,8} Ca _{1,0})Cu ₂ O ₈	Пластинки	5,43	5,43	30,63	92	[257]
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	3×3×0,1	5,421	24,45	30,87	83 (середина перехода)	[284]
Bi ₂ Sr _{3-x} Ca _x Cu ₂ O ₈	Пластинки	5,399	5,414	30,90	—	[28]
Pb _{0,8} Bi _{0,8} Sr ₂ CaCu ₃ O _x	10×4×3	5,375	12,202	30,550	82	[263]
Bi _{2,21} (Sr _{0,88} Ca _{0,32}) _{2,85} Cu ₂ O _z	—	5,410	—	30,87	80	[285]
Bi _{2,09} (Sr _{0,56} Ca _{0,44}) _{3,06} Cu ₂ O _z	—	5,406	—	30,74	83	[285]
(Bi _{0,88} Pb _{0,16}) (Sr _{0,70} Ca _{0,30}) _{2,89} Cu ₂ O _z	—	5,411	—	30,76	86	[285]
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _z	Пластинки (до отжига)	5,446	5,463	30,819	75	[277]
	» (после отжига)	5,417	5,419	30,746	86	[277]
	» (до отжига)	5,413	5,421	30,81	90	[270]
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	(после отжига)	5,408	5,413	30,81	77	[270]
Bi _{2,0} Sr _{1,89} Ca _{0,77} Y _{0,25} Cu _{2,07} O _{8+δ}	—	5,406	5,409	30,83	<77	[270]
Bi _{2,08} Sr _{2,15} Y _{0,71} Cu _{2,08} O _{8+δ}	—	5,432	5,467	30,23	—	[270]
Bi _{2,01} Sr _{1,78} La _{0,30} Ca _{0,88} Cu _{2,10} O _{8+δ}	—	5,416	5,425	30,71	—	[270]
Bi _{1,99} Sr _{1,70} La _{0,43} Ca _{0,78} Cu _{2,10} O _{8+δ}	—	5,435	5,440	30,55	—	[270]
	—		($xb_0 = 4,7$)			

В скобках указана сверхструктурная периодичность по оси $b = xb_0$.

CuO и CeO_2 (табл. XIII) методами медленного охлаждения раствора-расплава при спонтанном зародышеобразовании [15, 287, 288] или медленным охлаждением при затравливании сверху [289] методом перемещающегося растворителя [287], или частичного плавления [290]. Кристаллы образуются достаточно легко, однако по сверхпроводящим характеристикам монокристаллы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, как и в случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, уступают керамическим образцам. Более того, кристаллы, взятые из разных участков тигля, имеют различное содержание Ce. Предел изоморфного вхождения Ce в решетку Nd_2CuO_4 близок к $x = 0,2$ (0,19 по

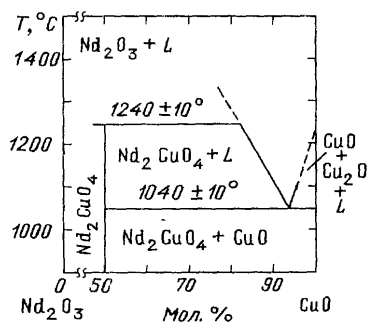


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Nd_2O_3 - CuO [287]

данным [291], 0,24 по [15]). Коэффициент распределения достоверно не установлен, по одним данным он выше 1 [289], по другим — ниже 1 [291].

При относительно низких температурах плавления нестехиометрических смесей (1150°C [292]) кристаллы купратов обнаруживают в полостях-пустотах, образующихся в расплаве при выделении газа (как в случае частичного плавления при выращивании монокристаллов 123).

Кристаллы представлены очень тонкими пластинками (см. табл. XIII). Монокристаллы большего размера и большей толщины образуются при более высоких температурах расплавов (до 1500°C) и быстрым охлаждением. Монокристаллы обычно отделяют от расплава механически. Авторы [292] применили отсос расплава после проведения процесса кристаллизации, протекающего при понижении температуры от 1250 до 1050°C , при температуре 1050°C остается в расплавленном состоянии около 30% от начального объема. Этот остаточный расплав убирают из тигля с помощью пористой керамики из Al_2O_3 [292]. Затем кристаллы отделяют от расплава с помощью разбавленной азотной кислоты. Полученные монокристаллы характеризуются тетрагональной решеткой, параметры полученных монокристаллов приведены в табл. XIV. По данным [291], сверхпроводимость проявляли только кристаллы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+d}$ с содержанием Ce 0,14—0,17, максимальное значение T_c наблюдалось при $x = 0,14$. Для появления сверхпроводящего перехода необходим отжиг кристаллов в инертной атмосфере (азот) при температурах порядка 950°C [288], приводящий, по некоторым данным [291], к уменьшению содержания кислорода на элементарную ячейку (состав $\text{Nd}_{1,84}\text{Ce}_{0,16}\text{CuO}_{4,01}$ для свежевыращенного кристалла, $\text{Nd}_{1,84}\text{Ce}_{0,16}\text{CuO}_{3,97}$ — после отжига в азоте [291]).

3.5. Монокристаллы Тl-купратов. Тl-система во многом подобна Bi-содержащей (рис. 20), однако в силу сильной токсичности таллия, приемы выращивания монокристаллов, как и синтеза керамических образцов, несколько отличны. Обычно используют не смесь оксидов

Таблица XIII. Условия кристаллизации соединений $M_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($M = Nd, Sm, Eu$)

Соединение	Состав системы	Метод, режим кристаллизации	Материал тигля	Размер кристаллов, мм*	T_c , К	Литература
$(Nd, Ce)_2CuO_4$	15 мол % $(92,5\% Nd_2O_3 + 7,5\% CeO_2) - 85$ мол. % CuO	Медленное охлаждение на воздухе от 1260 до 1040 °C со скоростью 15°/ч	Pt	$2 \times 2 \times 0,5$		[287]
$Nd_{1,88}Ce_{0,12}CuO_{4-y}$	$\{(2-x) Nd_2O_3 + 2x CeO_2\} - CuO (50\%)$, $\{(2-x) Nd_2O_3 + 2x CeO_2\} - CuO (85\%)$	Метод перемещающего растворителя, проток $Ar + O_2$ (9:1), 0,3 л/мин, вращение 30 об/мин, скорость роста 0,5–1 мм/ч	Pt	Диаметр 6 мм, длина 22 мм	10	[287]
$Nd_{1,88}Ce_{0,12}CuO_{4-y}$	$Nd_2O_3 - CeO_2 - CuO$ Nd : Ce : Cu 35 : 10 : 55	Медленное охлаждение от 1300 °C до 700 °C со скоростью 1,2°/ч		$10 \times 10 \times 0,3$	21	[15]
$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($x = 0$; 0,15; 0,18)	18% $(Nd_2O_3 + CeO_2) - 82\%$ CuO , 15% $(Nd_2O_3 + CeO_2) - 85\%$ CuO (мол. %)	Медленное охлаждение при затравливании сверху от 1060 °C со скоростью 0,2–0,5°/ч, скорость вытягивания 0,4 мм/ч	Pt	$20 \times 15 \times 1$		[289]
$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+d}$ $x \leq 0,12$ $x \geq 0,12$	$(2-y)/2 Nd_2O_3 - yCeO_2 - CuO$ $y = 0,29$ ($x = 0,14$) $y = 0,33$ ($x = 0,16$)	Быстрый (180°/ч) нагрев до 1500 °C, охлаждение до 1100 °C со скоростью 6°/ч	Al_2O_3 , Pt		He ВТСП ($x = 0,42$) 16 ($x = 0,14$), 21 ($x = 0,14$), $\Delta T_c = 5K$	[291]
$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x = 0,13-0,20$)	$(30-x) Nd_2O_3 - zCeO_2 - 70\%$ CuO , $0 \leq z \leq 5,5$ (оптим. $z = 4,05$) $M_2O_3 - CeO_2 - CuO$	Быстрый нагрев до 1300 °C (160°/ч), выдержка 6 ч, охлаждение до 1000 °C, 6°/ч	Al_2O_3	$2 \times 2 \times 0,05$		[288]
$M_{2-x}Ce_xCuO_{4+d}$, M = Nd, $z = 0,08-0,16$, M = Sm, $z = 0,04-0,13$ M = Eu, $z = 0,01-0,10$	8,21–1,78–90,01 (мол. %)	Медленное охлаждение от 1250 °C до 800 °C (5°/ч)	Al_2O_3	$3 \times 3 \times 0,2$ $10 \times 10 \times 0,3$	23, $\Delta T_c = 2K$	[292]
$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	15,22–2,47–82,31 (мол. %) $Nd_2O_3 - CeO_2 - CuO$ 3,8–0,63–7,9 (г)	Плавление при 1150 °C, выдержка 6 ч, охлаждение до 950 °C со скоростью 2,5°/ч Плавление при 1250 °C, охлаждение до 1050 °C, 2°/ч, отсос расплава через Al_2O_3 Нагрев 160°/ч до 1320–1330 °C, охлаждение до 1100 °C 50 ч, до 25 °C 3 ч	Al_2O_3 Pt Al_2O_3 (двойной тигель)	$2 \times 2 \times 0,005$ $1 \times 1 \times 0,1$ $3 \times 3 \times 0,2$ $2 \times 2,5 \times 0,06$	4,2 20	[290]

(карбонатов) основных элементов, а предварительно полученный спек, содержащий все заданные компоненты, кроме таллия, и на следующей стадии добавляется таллий. Для системы $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ насчитывается одиннадцать различных структурных типов (см. табл. I). Обычно получаемые кристаллические образцы представляют собой квазимонокристаллы — прорастания двух и более фаз с близким кристаллическим строением

Прямым плавлением смеси оксидов Tl_2O_3 , BaO , CaO , CuO в атмосфере кислорода была получена пористая темная масса спека с тонкими черными пластинками размерами $0,1 \times 0,1 \times 0,01 \text{ мм}^3$ [35]. Состав кристаллов

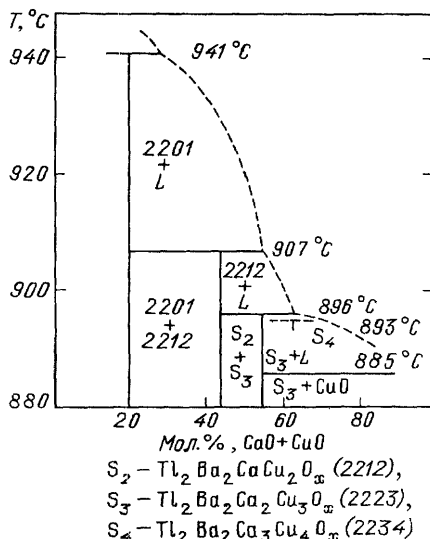


Рис. 20. Схематическая диаграмма состояния Tl -системы для соединений с двойными TlO -слоями $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ [297]

был близок к 5526, структурный тип близок к $Bi-2212$. Предполагается, что исходный оксид таллия разлагается при $850^\circ C$ с образованием Tl_2O , который плавится при низких температурах (порядка $300^\circ C$) образуя жидкую фазу, быстро реагирующую с остальными компонентами.

Таблица XIV. Параметры решетки монокристаллов, выращенных в системах $M_2O_3-CeO_2-CuO$

Состав	a , Å	b , Å	Литература
$Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$	3,9479	12,039	[292]
$Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$	3,9219	11,8086	[292]
$Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$	3,9169	11,897	[292]
Nd_2CuO_4	3,94	12,15	[15]

Переход таллия в газовую фазу можно уменьшить за счет введения кислорода и использования закрытого тигля. Полученные монокристаллы по параметрам решетки были близки к $Bi-2212$ (табл. XV, XVI). Кристаллы парамагнитны при комнатной температуре, при 110 К наблюдался переход в сверхпроводящее состояние.

Позднее [34] той же группой были получены монокристаллы других Tl -фаз (см. табл. XV). В качестве исходной шихты использовали смесь

Т а б л и ц а XV. Условия получения монокристаллов Tl-сверхпроводников

Исходный состав	Состав кристаллов	Материал тигля	Макси- мальная темпера- тура, °C	Температурный режим	Размер кристаллов, мм	T_c , K	Лите- ратура
Tl_2O_3 —BaO—CaO—CuO	5526	Pt	950	Охлаждение до 900 °C, выдержка 1 ч, охлаждение до 750 °C со скоростью 10 °/ч	$0,1 \times 0,1 \times 0,01$	110 (начало)	[35]
$Tl_{1,8}Pb_{0,2}Ca_2Ba_2Cu_3O_x$	Tl—18, Pb—5, Ca—10, Ba—31, Cu—36%			Медленное охлаждение	$1,5 \times 1,5 \times 0,075$	60—70 (начало)	[271]
Tl_2O_3 —BaO—CaO—CuO	2223					111—114	[34]
Tl:Ba:Ca:Cu	2122		950	Охлаждение расплава до 700 °C, 20°/ч, до 25 °C, 120 °/ч, атм. O ₂	$(1-3) \times (1-3) \times 0,01$	106—108	
1112, 2223, 2212, 1212, 2542, 2132, 2112	1212					103	
Tl:Ba:Ca:Cu,	1223			Медленное охлаждение	—	(до отжига)	[293]
1346						117	
Tl_2O_3 —BaO—CaO—CuO	Фаза 2223 с прорастаниями 1223	Au	950	Выдержка при 950 °C, 30 мин, быстрое охлаждение до 900 °C, выдержка 1 ч, охлаждение до 700 °C, 15 °/ч	$0,5 \times 0,5 \times 0,05$	105 (начало)	[294]
Tl_2O_3 —BaO—CaO—CuO				Охлаждение 1250—1050 °C, 50 °/ч, 1050—700 °C 150 °/ч, 700—300 °C, 250°/ч			
Tl : Ba : Ca : Cu, 1122	TlBa ₂ (Ca _{0,87} Tl _{0,13})Cu ₂ O ₇	Al ₂ O ₃	1250	Охлаждение 950—700 °C (5°/ч), 700—400 °C (100°/ч), 400—20 °C (150°/ч), O ₂ (0,8—1 л/мин)			[295]
Tl—Ba—Ca—Cu—O	1212		950	Охлаждение 950—700 °C (5°/ч), 700—400 °C (100°/ч), 400—20 °C (150°/ч), O ₂ (0,8—1 л/мин)	$5 \times 3 \times 0,3$	80	[296]
	2212					105	
2 : 1,5 : 2 : 2,5	2021		950	Выдержка при 900—950 °C, 1 час, охлаждение до 745 °C, 10°/ч	$2 \times 2 \times (0,05-0,2)$ $2 \times 2,5 \times (0,05-0,2)$ $1 \times 0,8 \times (0,05-0,2)$ $0,8 \times 0,8 \times (0,05-0,2)$ $3 \times 3 \times 0,2$	84 106 115—120 115	[297]
2 : (2—2,5) : 2 : (3—3,5)	2122						
2 : (3—7) : 2 : (3,75—6,75)	2223						
2:4:2:4,5 = Tl:Ca:Ba:Cu	2324						
Tl:Ba:Ca:Cu = 2:2:1:2	2212			Медленное охлаждение в атмосфере O ₂			[298]

оксидов с разным соотношением компонентов (составы $1 \leq \text{Cu/Tl} \leq 3$) смесь оксидов в Pt-тигель внутренним диаметром 2 мм, который подвешивали в вертикальной печи. Тигель быстро (5 мин) нагревали до 950°C с перемещением в горячую зону печи, где выдерживали в течение часа в атмосфере кислорода. Затем температуру понижали до 700°C за 12,5 ч и до 25°C за 5–6 ч. Если исходная температура ниже 900°C , кристаллы не образуются. Застывший слиток состоял из пластинок с размером ребра 1–3 мм, толщиной 0,01 мм и меньше. В зависимости от исходного состава образовывались кристаллы трех типов: со стехиометрией, близкой к

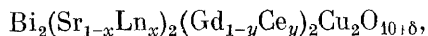
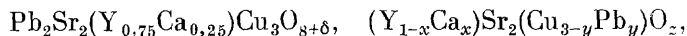
Таблица XVI. Параметры элементарной ячейки монокристаллов, выращенных в Tl-системе

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å			Литература
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
5526 (по структуре близка Bi-2212)	5,467	—	29,306	[35]
1112 (Pb)	3,863	3,863	12,741	[271]
2212	5,458	5,467	29,306	[34]
1212	5,452	—	29,75	[34]
1112	3,8472	—	12,721	[294]
2212	3,856	—	29,34	[298]

2223, 2212 и 1212. Доминирующий состав — Tl-2212, все три фазы присутствовали в продуктах кристаллизации всех исходных составов, исследованных в работе [34]. Наблюдалась тенденция к увеличению содержания фазы 2223 в расплавах, обогащенных кальцием. Характерная особенность кристаллизации Tl-купратов — образование синтактических прорастаний, когда различных фазы растут эпитаксиально друг на друге. Все полученные таллиевые купраты являлись сверхпроводниками, отжиг в кислороде приводил к повышению T_c на несколько градусов.

Стабилизация отдельных структурных типов достигается введением других элементов. Так, свинец стабилизирует структуру Tl-1212 [299].

3.6. Монокристаллы сложных купратов. Попытки модифицирования известных структурных типов сверхпроводящих купратов привели к открытию ряда новых купратов, отличающихся более сложным химическим составом и, как правило, образующих новые структурные типы. К таким соединениям относятся сложные купраты



монокристаллы которых были получены в работах [38, 42, 300, 301].

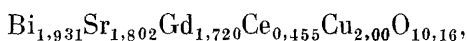
Монокристаллы $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ были выращены из раствора в расплаве $\text{PbO}-\text{CuO}$ при использовании методики приготвления «предшественников», описанную в работе [39]. Авторами [300] были получены пластинчатые кристаллы размером $2,5 \times 2,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ с параметрами решетки $a = 5,371(6) \text{ Å}$, $b = 5,457(6) \text{ Å}$, $c = 15,708 \text{ Å}$. В поляризованном свете хорошо видны двойниковые границы. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляла 21 К.

Соединения $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Sr}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Pb}_y)\text{O}_{7-\delta}$ могут быть отнесены к струк-

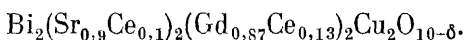
турному типу Y — 123, в котором часть Y и Cu замещена на Ca и Pb. Монокристаллы с $x = 0,13; 0,15$, $y = 0,69; 0,71$ не показывали перехода в сверхпроводящее состояние [42, 301, 302]. Этот факт служит еще одним подтверждением того, что изоморфные примеси в Y-123 ухудшают сверхпроводящие характеристики соединения. К сверхпроводящим составам авторы [42] отнесли составы с $x = 0,25; 0,30; 0,35$, $y = 0,65$.

Кристаллы с $x = 0,46$, $y = 0,25$ были получены методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом [303]. Линейная скорость перекристаллизации 30 мм/ч. В текстурированных слитках обнаружены монокристаллы размером $0,5 \times 0,5 \times 0,1$ мм³, $T_c < 40$ К, по строению фаза отнесена к структурному типу Y-123 или Tl-1212.

Монокристаллы третьего нового купрата — $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)_2 \cdot (\text{Gd}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ — были получены кристаллизацией из раствора в расплаве CuO (плавление при 1150° С, медленное охлаждение — 3°/мин — до 1000° С, затем охлаждение на воздухе). Размер микрокристаллов Bi-2222 составлял $0,425 \times 0,07 \times 0,003$ мм³, химический состав отвечал формуле



или в идеализированном виде



Кристаллы характеризуются ромбической симметрией, пр. гр. *Cmmb*, параметры элементарной ячейки $a = 5,435$ Å, $b = 5,446$ Å, $c = 17,826$ Å. По осям b и c наблюдались сверхструктурные рефлексы, $b = 9b_0 = 49,06$ Å, $c = 2c_0 = 35,66$ Å [38].

3.7. Монокристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. В системе Ba—K—Bi—O переход в сверхпроводящее состояние наблюдается в соединении $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{CuO}_3$ с примитивной кубической решеткой типа перовскита при $0,25 \leq x \leq 0,4$ [7,8.239]. Прямое плавление оксидов Bi_2O_3 , BaO, K_2O обычно приводит к образованию многофазного поликристаллического образца; плавление проводят в вакуумированных Ag-трубках. Объемные монофазные поликристаллические образцы Ba—K—Bi—O-системы с $T_c \sim 30$ К были получены авторами работы [304] при специальных режимах обработки смеси оксидов.

Монокристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($x = 0,37$) размером 0,03—0,3 мм были получены при дегидратации расплава $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащего $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$, при температурах 400—475° С на воздухе и в кислороде [8]. При $x = 0,37$ кристаллы имеют примитивную кубическую решетку с $a = 4,2869$ Å, при $x \sim 0,25$ в решетке проявляются ромбические искажения [8]. Максимальное значение $T_c = 30,5$ К получено при $x \sim 0,4$.

Микрокристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ были получены также [305] нагреванием на воздухе смеси $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , КОН при 360° С. Полученные кристаллы имели параметр кубической ячейки $a = 4,3223$ Å, пр. гр. *Pm3m*. В системе Ba—K—Bi—O сверхпроводимость показывали соединения с параметром $a \sim 4,3$ Å [304, 305].

3.8. Монокристаллы $\text{BaPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$). Система Ba—Pb(Bi)—O известна достаточно давно: первые монокристаллы были получены кристаллизацией из растворов в расплаве при использовании различных растворителей: KCl [241, 70], PbO_2 , $\text{PbO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ [306, 307] (табл. XVII).

Т а б л и ц а XVII. Условия получения монокристаллов $\text{BaPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M—Bi, Sb)

Состав	Метод получения, состав системы	Максимальная температура, режим кристаллизации	Размер кристаллов, мм ³	T_c , К	Литература
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,38$)	Кристаллизация из раствора в расплаве $\text{BaO}-\text{PbO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 15—70—15 мол. % ($x = 0,3$), 20—60—20 мол. % ($x = 0,38$)	1050 °C (10 ч), медленное охлаждение (30 ч) до 780—860 °C; декантация расплава; $\Delta T = 10^\circ$	Пластины, 15×15	10,4 (начало) ($x = 0,3$), и/п до 4,3 К ($x = 0,38$)	[307]
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$)	Гидротермальный синтез, 4,5 мол. KCl	400—450 °C, $\Delta T = 20-30^\circ$, (3—5°/см), $P = 1000$ кгс/см ²	$3 \times 3 \times 1$	11,7 (начало) ($x = 0,24$), $\Delta T_c = 1,8$	[308] [309]
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2; 0,25; 0,3$)	Гидротермальный синтез, 3 мол. NaOH	400—450 °C, $\Delta T = 30^\circ$, 100 МПа	$2 \times 2 \times 2$ ($x = 0,2$), $5 \times 5 \times 4$ ($x = 0,25; 0,3$)	9,8 ($x = 0,2$), 11,7 ($x = 0,25$), $\Delta T_c = 1,6$ К, 9,2 ($x = 0,3$)	[74]
$\text{BaPb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{O}_3$	Кристаллизация из раствора в расплаве PbO $\text{PbO}-\text{BaCO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ 48,080—13,515—1,456 (г)	1150 °C (3 ч), охлаждение $4^\circ/\text{ч}$ до 750 °C, выдержка 24 ч, охлаждение с печью	1—2 мм	3,5	[43]

При использовании в качестве флюса смесей $\text{PbO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ рост кристаллов происходит на поверхности расплава [307] из-за близости плотностей кристаллизующегося Ba(Pb, Bi)O_3 и $\text{PbO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ и низкой вязкости расплава. Процесс ведут при медленном охлаждении раствора — расплава (табл. XVII) при сохранении вертикального температурного градиента (температура у дна тигля выше температуры на поверхности на 10°C). После охлаждения до температур порядка $780\text{—}860^\circ\text{C}$ (в зависимости от соотношения Pb/Bi в шихте) проводят декантацию расплава. Чем ниже температура декантации, тем крупнее получаемые кристаллы (пластинки площадью $12 \times 12\text{ мм}^2$ при 840°C , $15 \times 15\text{ мм}^2$ при 820°C). В этих условиях были получены кристаллы $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

При $x = 0.3$ кристаллы обладали переходом в сверхпроводящее состояние при $10,4\text{ K}$, при $x = 0,38$ перехода не наблюдалось при понижении температуры до $4,3\text{ K}$ [243].

Соединение $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ оказалось практически единственным соединением среди высокотемпературных сверхпроводников, которое может быть получено в виде монокристаллов кристаллизацией из водных сред — методом гидротермальной кристаллизации. Для получения кристаллов были использованы близкие к нейтральным или щелочные растворы (KCl , NaCl [308, 309], NaOH [67]). Кристаллизацию проводили в запаянных Au -ампулах при температурах порядка 400°C в зоне растворения. Требуемая температура определяется значением x : чем выше x в исходной шихте $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, тем более высокие температуры требуются для получения монокристаллов. Коэффициент распределения ниже единицы ($0,8$) в случае кристаллизации из хлоридных растворов [308] и, по данным [67], равен единице в щелочных растворах. Из хлоридных растворов могут быть получены кристаллы с $x < 0,3$, из растворов NaOH — с $0 \leq x \leq 1$.

По данным [67] кристаллы, полученные гидротермальным методом, по качеству лучше кристаллов, выращенных из растворов-расплавов, и характеризуются более узким переходом в сверхпроводящее состояние ($\Delta T \approx 1,8\text{ K}$).

Типичный вид монокристаллов Ba(Pb, Bi)O_3 , полученных нами из щелочных гидротермальных растворов, показан на рис. 21. При частичном замещении свинца на сурьму сохраняется структура перовскита, но существенно понижается температура перехода в сверхпроводящее состояние (до $3,5\text{ K}$). Монокристаллы Sb -разновидности перовскита были получены кристаллизацией из раствора в расплаве (табл. XVII, [43]). Кристаллы образуются при отклонении состава ростовой системы от заданного в пределах $\pm 15\%$ Sb . При $x \geq 0,35$ сверхпроводящий переход в полученных образцах отсутствовал.

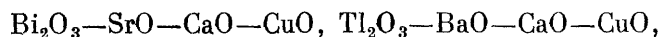


Рис. 21. Типичный вид монокристаллов Ba(Pb, Bi)O_3

4. Заключение. Несмотря на большое разнообразие методов, использованных для получения монокристаллов ВТСП, круг оптимальных методов выращивания кристаллов оказался весьма ограниченным. Близость структурных и химических характеристик (подавляющее большинство высокотемпературных сверхпроводников — сложные слоистые тетрагональные (псевдотетрагональные) купраты) определяет и близость технологических решений при получении монокристаллов ВТСП. Инконгруэнтный характер плавления ВТСП а priori объяснял преимущества метода раствор — расплавной кристаллизации. В то же время отрицательное воздействие примесей на сверхпроводящие характеристики (за исключением примеси Pb- в Bi-системах) заставляло искать растворитель среди наиболее легкоплавких соединений исследуемых систем. Такими оказались оксиды меди, висмута, купраты бария. В случае трехкомпонентной $\text{La}_2\text{O}_3\text{—(SrO)—CuO}$ системы таким растворителем стал оксид меди. Для более сложных систем оксид меди уже не является оптимальным растворителем. Так, для системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—BaO—CuO}$ оптимальным растворителем оказался эвтектический состав BaO—CuO (72—28 мол. %), имеющий наиболее низкие температуры плавления.

При более низких температурах меньше вероятность загрязнения монокристаллов вследствие частичного растворения материалов тиглей, что наряду с высокой растворяющей способностью, объясняет предпочтительное использование эвтектических смесей в качестве растворителя.

Более сложные четырех- (и более)-компонентные системы



и др. не оказались исключением из общего правила. Для них также лучшим методом выращивания монокристаллов оказался метод кристаллизации из раствора в расплаве избыточных относительно стехиометрии выращиваемого соединения легкоплавких компонентов системы. Чтобы отличить этот метод от стандартного метода кристаллизации из раствора в расплаве легкоплавкого вещества, метод кристаллизации ВТСП логичнее называть методом кристаллизации из собственных нестехиометрических расплавов.

При получения кристаллов из нестехиометрических расплавов развиты два направления: кристаллизация при частичном плавлении и кристаллизация при полном плавлении, в первом случае рост кристаллов происходит в локальных местах объема шихты и обычно приурочен к полостям, образующимся при выделении газовых пузырьков. Во втором случае, в зависимости от схемы эксперимента, рост кристаллов может происходить у поверхности расплава, на дне тигля, либо на одной из боковых стенок (в зависимости от направления температурного градиента).

Общая схема проведения процесса кристаллизации из нестехиометрического расплава сохраняется для разных купратов: нагрев до плавления, выдержка в течение некоторого времени (обычно несколько часов) для гомогенизации расплава, медленное понижение температуры расплава до температуры спонтанной кристаллизации.

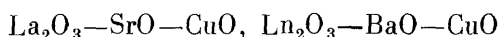
Далее возможны различные варианты.

Это либо медленное, часто ступенчатое, понижение температуры до комнатной, либо удаление отработанного расплава (декантация или отсос). Преимущества и недостатки этих методов были рассмотрены ранее для конкретных систем.

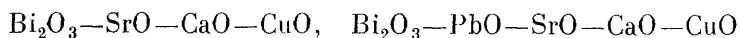
Для инициирования процесса роста можно использовать различные способы: введение в расплав стержней из чужеродного материала (например, Pt) либо затравок из структурно-близких соединений, либо затравок из того же соединения, кристаллизация которого проводится, либо искусственное создание полостей — пустот в объеме расплава (метод двойного тигля). Для сложных систем это пока не позволило локализовать на них монокристалльный рост, как это наблюдается для обычных тугоплавких соединений. Для более простых систем (La—Sr—Cu—O , Nd—Ce—Cu—O) затравливание любого рода оказалось перспективным и позволило получить крупные монокристаллы La, Sr- и Nd, Ce-купратов.

Естественно, кажущаяся простота общей схемы процесса кристаллизации не объясняет всех трудностей, ожидающих экспериментаторов, пытающихся вырастить монокристаллы ВТСП. Каждое соединение требует разработки индивидуальных, часто весьма прецизионных режимов роста, включающие температурный профиль процесса (различный как во времени, так и в пространстве), длительность каждого этапа, состав атмосферы роста и исходной шихты и т. д.

Кинетические особенности процесса кристаллизации ВТСП (малые скорости роста в направлении, перпендикулярном оси c) требуют большой длительности процесса роста, однако увеличение времени контакта высокотемпературных сильнореакционноспособных расплавов с тиглями приводит к накоплению в расплаве примесей из-за частичного растворения материала тиглей, которые захватываются растущим кристалом и ухудшают его характеристики. В этом случае приходится прибегать к разумному компромиссу и выбирать режимы средней длительности (несколько суток, например, для Y, Ba-купрата). Для выращивания монокристаллов в трехкомпонентных системах



поиски иных растворителей, кроме избыточных компонентов-оксидов, входящих в состав кристаллизующего соединения, оказались малоэффективными. В то же время для четырехкомпонентных (или пятикомпонентных) систем типа



эффективным оказался и другой путь получения монокристаллов — выращивание традиционным методом кристаллизации из раствора в расплаве легкоплавких солей, например, галогенидов щелочных металлов.

Скоростные методы выращивания монокристаллов ВТСП (быстрый нагрев до плавления с помощью светового излучения и быстрое охлаждение, скорости роста порядка 10^{-3} — 10^{-2} см/с [64]) характеризуются высокими температурными градиентами на фронте кристаллизации. В результате образуются поликристаллические слитки, из которых могут быть выколоты отдельные кристаллы небольших размеров.

Пока не нашел применения для получения качественных монокристаллов традиционный метод газо-пламенной кристаллизации — метод Вернейля, хотя плотные полукристаллические були высокотемпературных сверхпроводящих купратов были успешно получены этим методом [310]. Как и при скоростной кристаллизации из капель расплава, методом Вернейля легко могут быть получены кристаллы небольших размеров (< 1 мм) на поверхности були [310] (рис. 22).

К указанным выше методам — скоростной кристаллизации капель расплава при световом нагреве и Вернейля при газо-пламенном нагре-

ве — по результатам близок метод лазерного вытягивания с пьедестала [28, 311]. Здесь также высокий градиент температуры у фронта роста позволяет значительно увеличить скорость роста по сравнению с ростом объемных монокристаллов приблизительно на два порядка, но в результате высоких неуправляемых температурных градиентов образуются текстурованные образцы.

Высокие скорости кристаллизации в последних трех методах важны с точки зрения возможной закалки метастабильных фаз для их детального изучения.

Методы направленной кристаллизации (зонная плавка) в применении к рассматриваемым купратным системам обычно приводят к получению



Рис. 22. Монокристаллы $\text{Bi}_{1.2}\text{Sr}_2\text{CaCuO}_4$, полученные методом Вернейля

текстурованных образцов, из которых могут быть выколоты монокристаллы. Этот метод дает наилучшие результаты в случае Bi -системы, что может быть связано с менее слабо выраженным инконгруэнтным характером плавления Bi , Sr , Ca -купратов по сравнению с Y , Ba -купратом. Принципиально при гладком фронте кристаллизации и его контролируемом перемещении возможен рост монокристалла либо нескольких крупных монокристаллических блоков, как это наблюдалось в случае $\text{La} - \text{Sr} - \text{Cu} - \text{O}$ -системы.

Особое место среди высокотемпературных сверхпроводников занимают некупратные составы — соединения на основе висмутата бария. Для одного из них — висмутата-плюмбата бария хорошие результаты были получены при использовании гидротермального метода выращивания монокристаллов. Для остальных ВТСП-материалов деградация соединений при длительном контакте с водой исключает использование традиционного метода гидротермального синтеза с водными растворителями.

Таким образом, в результате интенсивного исследования в области физико-химических свойств многокомпонентных систем и поисков методов выращивания монокристаллов к настоящему времени очерчен круг методик, перспективных для получения монокристаллов ВТСП разного состава.

На смену этому этапу приходит второй, характеризующийся кропотливой работой по исследованию и уточнению фазовых диаграмм состояния, по модернизации известных методик, поиску путей направленного изменения морфологии монокристаллов без ухудшения сверхпроводящих характеристик и получения высококачественных монокристаллов.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Института кристаллографии АН СССР С. М. Стишову, А. Б. Быкову, Г. Д. Илюшину за постоянный интерес и помощь при подготовке обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Bednortz J. G., Müller K. A.*//Zs. Phys. Kl. B. **1986**. Bd. 64. S. 189.
2. *Wu M. K. et al.*//Phys. Rev. Lett. **1987**. V. 58. P. 908.
3. *Lambert P. M. et al.*//J. Sol. Stale Chem. **1988**. V. 75. P. 332.
4. *Sleight A. W. et al.*//Sol. State Commun. **1975**. V. 17. P. 27.
5. *Schneemeyer L. F. et al.*//Nature, London, **1988**. V. 332. P. 422.
6. *Hikita M. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 282.
7. *Hinks D. G. et al.*//Nature, London, **1988**. V. 333. P. 836.
8. *Schneemeyer L. F. et al.*//Ibidem. V. 335. P. 421.
9. *Damento M. A. et al.*//Appl. Phys. Lett. **1987**. V. 51. P. 690.
10. *Jorgensen J. D. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1988**. V. 38. P. 11337.
[11] *Onoda M. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L363.
12. *Tokura Y. et al.*//Nature, London. **1989**. V. 337. P. 345.
13. *Sawa H. et al.*//Ibidem. P. 347.
14. *Kosuge M. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. 49.
15. *Hidaka Y., Suzuki M.*//Nature, London, **1989**. V. 338. P. 635.
16. *Greedan J. E. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1987**. V. 35. P. 8770.
17. *Karpinski J. et al.*//Physica. Ser. C. **1988**. V. 153—155. P. 830.
18. *Marsh P. et al.*//Nature, London. **1988**. V. 331. P. 141.
19. *Kemmler-Sack S. et al.*//J. Less-Common Met. **1988**. V. 144. P. L1.
20. *Michel C. et al.*//Zs. Phys. Kl. B. **1987**. Bd. 68. S. 421.
[21] *Akimitsu I. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L2080.
22. *Maeda H. et al.*//Ibidem. **1988**. V. 27. P. 209.
23. *Ono A. et al.*//Ibidem. P. L786.
24. *Chu C. W. et al.*//Phys. Rev. Lett. **1988**. V. 60. P. 941.
25. *Sueno S. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L1463.
26. *Zandbergen H. W. et al.*//Nature, London. **1988**. V. 332. P. 620.
27. *Adachi S. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. L209.
28. *Gazit D., Felgenson R. S.*//J. Cryst. Growth **1988**. V. 91. P. 318.
29. *Sheng Z. Z., Hermann A. M.*//Nature, London. **1988**. V. 332. P. 55.
30. *Dem-Haughes D.*//Met. and Mater. **1988**. V. 14. P. 741.
[31] *Kysuhara H. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. L1771.
32. *Mochiku T. et al.*//Ibidem. **1990**. V. 29. P. L588.
33. *Iton T. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. 559.
34. *Ginley D. S. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 456.
35. *Morasin B. et al.*//Physica. Ser. C. **1988**. V. 152. P. 222.
36. *Sheng Z. Z. et al.*//Phys. Rev. Lett. **1988**. V. 60. P. 937.
37. *Tokura Y. et al.*//Nature, London. **1989**. V. 342. P. 890.
38. *Nakai I. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1990**. V. 29. P. L572.
39. *Cava R. J. et al.*//Nature, London. **1988**. V. 336. P. 211.
40. *Zandbergen N. W. et al.*//Physica. Ser. C. **1989**. V. 159. P. 81.
[41] *Sawa H. et al.*//J. Phys. Soc. Japan. **1989**. V. 58. P. 2259.
42. *Ono A., Uchida Y.*//Japan. J. Appl. Phys. **1990**. V. 29. P. L586.
43. *Cava R. J. et al.*//Lett. Nature. **1989**. V. 339. P. 291.
44. *Симонов В. И. и др.*//Письма ЖЭТФ. **1988**. Т. 48. С. 290.
45. *Yamada R. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. 1132.
46. *Dabrowski B. et al.*//Physica. Ser. C. **1989**. V. 162-164. P. 99.
47. *Chaillout et al.*//Ibidem. P. 57.
48. *Jorgensen J. D. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1987**. V. 36. P. 3608.
49. *Sueno S. et al.*//J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. 2842.
50. *Alario-Framo M. A. et al.*//Physica. Ser. C. **1988**. V. 156. P. 455.
[51] *Narayan J. et al.*//J. Opt. Microscopy. **1989**. V. 1. P. 18.
52. *Zhang J. P. et al.*//Supercond. Sci. and Techn. **1988**. V. 1. P. 132.
53. *Nakajima S. et al.*//Physica. Ser. C. **1989**. V. 158. P. 471.
54. *Verwerft M. et al.*//Ibidem. **1988**. V. 156. P. 607.
55. *Cox E. D. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1988**. V. 38. P. 6624.
56. *Kadowski R. V. et al.*//Ibidem. P. 6470.
57. *Kikuchi M. et al.*//Physica. Ser. C. **1989**. V. 158. P. 79.
58. *Hull R. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1989**. V. 39. P. 9685.
59. *Zandbergen H. W. et al.*//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 96. P. 716.
60. *Yavari A. R. et al.*//Ibidem. **1988**. V. 91. P. 290.
[61] *Hakada T. et al.*//Сэйсанкэнкю(япон.)—Mon. J. Inst. Ind. and Sci., Univ. Tokyo **1988**. V. 40. P. 279.
62. *Dinger T. et al.*//Phys. Rev. Lett. **1987**. V. 58. P. 2687.
63. *Katayama-Yoshida H. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L2007.
64. *Казаков И. П.* Препринт ФИАН СССР № 167.—Москва, 1989.

65. *Trovilleax L. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 268.
66. *Zhang J. E. et al.*//Mater. Lett. **1989**. V. 8. P. 46.
67. *Katsui A.*//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L844.
68. *Katsui A., Ohtsuka H.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 261.
69. *Shell H. J., Licci F.*//Ibidem. **1987**. V. 85. P. 607.
70. *Katsui A., Suzuki M.*//Japan. J. Appl. Phys. **1982**. V. 21. P. L157.
- [71] *Shamoto S. et al.*//Sol. State Commun. **1988**. V. 66. P. 195.
72. *Wanklyn B. M. et al.*//Ibidem. P. 441.
73. *Watanabe K.*//J. Cryst. Growth. **1990**. V. 100. P. 393.
74. *Hirano S.*//Ibidem. **1987**. V. 85. P. 602.
75. *Laudise R. A. et al.*//Ibidem. P. 569.
76. *Schneemeyer L. F. et al.*//Nature, London. **1987**. V. 328. P. 601.
77. *Kaiser L. et al.*//J. Appl. Phys. **1987**. V. 51. P. 1040.
78. *Thomsen C. et al.*//Phys. Lett. Ser. B. **1988**. V. 37. P. 9860.
79. *Sun B. N. et al.*//Physica. Ser. C. **1989**. V. 157. P. 189.
80. *Bykov A. B. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 30.
- [81] *Hibiya T. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. 63.
82. Демьянец Л. Н. и др.//VI Всесоюзная конференция по росту кристаллов: Расширенные тезисы докладов. Т. 2.— М., **1988**.— С. 364.
83. *Calestani G. et al.*//Sol. State Commun. **1988**. V. 66. P. 223.
84. *Laligant Y. et al.*//Europhys. Lett. **1987**. V. 4. P. 1023.
85. *Strobel P. et al.*//Physica. Ser. C. **1988**. V. 156. P. 434.
86. Быков А. Б. и др.//Кристаллография. **1990**. Т. 35. С. 869.
87. Космына М. Б. и др.//I Всесоюзное совещание по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков, 20—23 декабря 1988 г.: Тезисы докладов.— Харьков, **1988**.—Т. 3. С. 82.
88. *Shell H. J., Sadowski W. et al.*//Supercond. Sci. and Technol. **1989**. V. 2. P. 17.
89. *Shell H. J., Licci F.*//Mater. Res. Bull. **1988**. V. 13. P. 56.
90. *Chen C. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 659.
- [91] *Picone P. J. et al.*//Ibidem. P. 463.
92. *Hidaka Y. et al.*//Rev. Electr. Commun. Lab. **1988**. V. 36. P. 567.
93. Емельченко Г. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». **1990**. Т. 26. С. 1560.
94. *Oka K., Unoki M.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L1590.
135. Емельченко Г. А. и др.//Сверхпроводимость: Физика. Химия. Техника. **1989**. Т. 3. С. 141.
96. *De Leeuw D. M. et al.*//J. Sol. State Chem. **1989**. V. 80. P. 276.
97. *Rakho L. Er. et al.*//Ibidem. **1988**. V. 73. P. 514.
98. *Teske Chr. L., Müller-Buschbaum H. M.*//Zs. anorg. und allgem. Chem. **1970**. Bd 379. S. 234.
99. *Teske Chr. L., Müller-Buschbaum H. M.*//Ibidem. **1969**. Bd 371. S. 325.
100. *Teske Chr. L., Müller-Buschbaum H. M.*//Ibidem. **1970**. Bd 379. S. 113.
- [101] *Haas H., Kordes E.*//Zs. Krist. **1969**. Bd 129. S. 259.
102. *Demazeau G. et al.*//Mater. Res. Bull. **1972**. V. 7. P. 913.
103. *Schulze A. R., Muller-Buschbaum H. M.*//Zs. anorg. und allgem. Chem. **1980**. Bd 471. S. 59.
104. *Longo I. M., Racah M.*//J. Sol. State Chem. **1973**. V. 6. P. 526.
105. *Grande B. et al.*//Zs. anorg. und allgem. Chem. **1977**. Bd. 428. S. 120.
106. *Hidaka Y. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L377.
107. *Cox D. E. et al.*//J. Mater. Res. **1988**. V. 3. P. 1327.
108. *Cheong S. W. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1988**. V. 37. P. 5916.
109. *Maksimov A. I. et al.*//Sol. State Commun. **1988**. V. 66. P. 1077.
110. *Picone P. J. et al.*//J. Cryst. Growth. **1987**. V. 85. P. 576.
- [111] *Hidaka Y., Murakami T.*//Котай буцуми (япон.) — Sol. State Phys. **1988**. V. 23. P. 743.
112. *Inoue T. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L732.
113. Воронков В. В. и др.//[87].— С. 193.
114. *Tanaka I., Kojima M.*//Nature, London. **1989**. V. 337. P. 21.
115. *Chen C. et al.*//Sol. State Commun. **1988**. V. 66. P. 611.
116. *Yoshizaki R. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L311.
117. *Iwazumi T. et al.*//Ibidem. P. L386.
118. Иванов А. С. и др.//Сверхпроводимость.—М: ИАЭ, **1988**.—Вып. 2. С. 21.
119. *Hasegawa H. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. 1673.
120. *Shamoto S. et al.*//Sol. State Commun. **1988**. V. 66. P. 1151.
- [121] *Tanaka I. et al.*//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 96. P. 711.

122. Воронкова В. И., Яновский В. К.//Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. С. 81.
123. Гамаюнов К. В. и др.//II Всес. конференция по высокотемперат. сверхпроводимости. Киев, 25—29 сентября 1989 г.: Тезисы докладов. Т. 2.— Киев, 1989.— С. 333
124. Веселаго В. Г. и др.//Препринт. ИОФАН СССР № 68.—Москва, 1989.— С. 18.
125. Onoda T. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L771.
126. Ока Н. et al.//Дэнси гиндзюку сого кэнкюдзе ихо (япон.).—Bull. Electrotechn. Lab. 1988. V. 52. P. 764.
127. Snzuki K. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L814.
128. Варило С. Н. и др.//Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. С. 138.
129. Быков А. Б. и др.//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 19.
130. Мурадян Л. А. и др.//Кристаллография. 1990. Т. 35. С. 861.
- [131] Takekawa S., Iyi N.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L851.
132. Zhang J. et al.//Supercond. Sci. and Technol. 1988. V. 1. P. 107.
133. Гребенищikov П. К. и др.//[87].—С. 74.
134. Ока К. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L1065.
135. Neovius M. et al.//J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. P. 434.
136. Neovius M. et al.//Thermodyn. Acta. 1988. V. 127. P. 395.
137. Шитова В. И. и др.//Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. С. 59.
138. Maeda M. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 1417.
139. Гаркушин И. К. и др.//Физико-химические основы получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Информ. мат.-лы.— Свердловск, 1989.— С. 27.
140. Roth S. R. et al.//Adv. Ceram. Mat. 1987. V. 2. P. 303.
- [141] Aselage T., Keefer K.//J. Mater. Res. 1988. V. 3. P. 1279.
142. Ono A., Tanaka T.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L825.
143. Takada J. et al.//Ibidem. P. L1707.
144. Holtzberg F. et al.//Chemistry of High-Temperature Superconductors/Eds. D. L. Nelson et al.—Washington DC: Amer. Chem. Soc. 1987.—P. 79.—(ACS Symposium Series. V. 351).
145. Holtzberg F. et al.//J. Magn. and Magn. Mater. 1988. V. 76—77. P. 626.
146. Balestrino G. et al.//J. Cryst. Growth. 1987. Y. 85. P. 585.
147. Licci F. et al.//J. Less-Common Met. 1989. V. 150. P. 201.
148. Liu J. Z. et al.//Phys. Lett. Ser. A. 1987. V. 121. P. 305.
149. Fisher K. et al.//Cryst. Res. and Technol. 1988. V. 23. P. 1171.
150. Ока К. et al.//J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L219.
- [151] Ока К. and Unoki H.//J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 922.
152. Kanaka T. et al.//Ibidem. 1988. V. 91. P. 278.
153. Takei H. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26, P. L1425.
154. Барило С. Н. и др.//[123].—С. 320.
155. Kaiser D. L. et al.//J. Cryst. Growth. 1987. V. 85. P. 593.
156. Hayashi K. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1240.
157. Бобылев И. Б. и др.//Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. С. 504.
158. Huang J. G. et al.//Supercond. Sci. and Technol. 1988. V. 1. P. 110.
159. McKittrick J. et al.//J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 3662.
160. Zhou X. Z. et al.//J. Appl. Phys. Ser. D. 1987. V. 20. P. 1542.
- [161] Ono A. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. 340.
162. Rice J. P. et al.//J. Low Temp. Phys. 1988. V. 72. P. 245.
163. Klester K. L. et al.//J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. P. 295.
164. Darlington C. N. W. et al.//Ibidem. P. 308.
165. Hayashi S. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1197.
166. Hidaka Y. et al.//Ibidem. 1987. V. 26. P. L726.
167. Wójcik J. et al.//J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. P. 255.
168. Iye Y. et al.//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1057.
169. Авдеев Л. З. и др.//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 196.
170. Емельченко Г. А. и др.//Ibidem. С. 162.
- [171] Мори К. и др.//Нихон киндзюку гаккай кайхо (япон.).—Bull. Japan. Inst. Metals. 1988. V. 27. P. 734.
172. Balestrino G. et al.//Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 1119.
173. Boutellier R.//J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. P. 465.
174. Sadowski W. et al.//J. Less-Common Met. 1989. V. 150. P. 129.
175. Posi S. et al.//J. Mat. Sci. Lett. 1989. V. 3. P. 497.
176. Wolf Th. et al.//J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. P. 1010.
177. Мошкин С. В. и др.//[123].—С. 322.
178. Wang H. et al.//J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 929.
179. Sun B. N. et al.//Ibidem. V. 100. P. 297.

180. *Алексеевский Н. Е. и др.*//Сверхпроводимость **1990**. Т. 3. С. 78.
- [181] *Дмитрук Т. М. и др.*//Физика и химия высокотемпературной сверхпроводимости (Теоретические проблемы): Всесоюзная конференция. 26–30 октября 1989 г.: Тезисы докладов.— Харьков, 1989.— С. 145.
182. *Holtzberg F., Feild C.*//J. Cryst. Growth. **1990**. V. 99. P. 915.
183. *Быков А. Б. и др.*//Кристаллография. **1989**. Т. 34. С. 1267.
184. *Wu Q. et al.*//Mat. Res. Bull. **1989**. V. 24. P. 1325.
185. *Vodolazskaya I. V. et al.*//J. Phys. Ser. C. **1989**. V. 162—164. P. 1213.
185. *Воронкова В. И. и др.*//Сверхпроводимость. **1989**. Т. 2. С. 41.
187. *Hidaka Y. et al.*//J. Cryst. Growth. **1987**. V. 85. P. 581.
188. *Garzon F., Raistrick I.*//J. Electrochem. Soc. **1989**. V. 136. P. 2753.
189. *Collin G. et al.*//High Temperature Supercor.suctors II/Eds. D. S. Capone et al.—Pittsberg, USA: Mat. Res. Soc., April 1988.
190. *Макаренко И. Н. и др.*//Письма ЖЭТФ. **1987**. Т. 47. С. 52.
- [191] *Moran E. et al.*//Sol. State Commun. **1988**. V. 67. P. 369.
192. *Campa J. A. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 334.
193. *Katsui A. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L1521.
194. *Iwata T. et at.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 274.
195. *Weaver J. H. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1988**. V. 38. P. 668.
196. *Droper R. C. J.*//J. Mater. Res. Sci. Lett. **1988**. V. 7. P. 1281.
197. *Wan K. et al.*//J. Appl. Phys. **1988**. V. 64. P. 3754.
198. *Hikita M. et al.*//Phys. Rev. Ser. B. **1987**. V. 36. P. 7199.
199. *Tajima Y. et al.*//J. Cryst. Growth. **1987**. V. 85. P. 662.
200. *Inoue T. et al.*//Ibidem. **1988**. V. 91. P. 287.
- [201] *Inoue T. et al.*//Ibidem. **1990**. V. 99. P. 925.
202. *Menken M. I. et al.*//Ibidem. **1988**. V. 91. P. 264.
203. *Hayashi S. et al.*//Ibidem. **1988**. P. 331.
204. *Sun D. et al.*//Acta Phys. Sin. **1988**. V. 3. P. 2023.
205. *Menken M. J. V. et al.*//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 96. P. 1002.
206. *Александров В. И. и др.*//[123].— С. 325.
207. *Fang Minghu/Дивэнь уси сюэбао (кит.)*.— Chin J. Low Temp. Phys. **1988**. V 10 P. 306.
208. *Moshchalkov V. V. et al.*//Physica. Ser. C. **1990**. V. 166. P. 185.
209. *Takekawa S. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L2079.
210. *Hodorowicz E. et al.*//Physica. Ser. C. **1989**. V. 158. P. 127.
- [211] *Voronkova V. I. et al.*//Ibidem. V. 162—164. P. 1211.
212. *Scheel H. J. et al.*//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 94. P. 281.
213. *Niedermann Ph. et al.*//J. Appl. Phys. **1989**. V. 65. P. 3274.
214. *Zange M. et al.*//Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**. P. 4470.
215. *Barry T. L., Roy R.*//J. Inorg. and Nucl. Chem. **1976**. V. 29. P. 1243.
216. *Shishido T. et al.*//J. Cryst. Growth. **1987**. V. 85. P. 599.
217. *Akimitsu J. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 27. P. L2080.
218. *Буш А. А. и др.*//Сверхпроводимость. **1989**. Т. 2. С. 38.
219. *De Leeuw D. M. et al.*//Physica. Ser. C. **1988**. V. 152. P. 39.
220. *Frase K. G., Clark D. K.*//Adv. Ceram. Mater. **1987**. V. 2. Spec. issue. P. 295
- [221] *Wang G. et al.*//Ibidem. P. 313.
222. *Domenges B. et al.*//Europhys. Lett. **1987**. V. 4. P. 211.
223. *Zandbergen H. W. et al.*//Phys. Stat. Sol. Ser. A. **1988**. V. 105. P. 207.
224. *Matsui Y. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1987**. V. 26. P. L777.
225. *Kaldis E. et al.*//EMRS Conference (Fall). November 8—10, **1988**.— Strassbourg France, 1988.—Pt. A III. P. 5.
226. *Балбашов А. М.*//Сверхпроводимость. **1989**. Т. 2. С. 138.
227. *Inoue T. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L347.
228. *Matsui Y., Maeda M.*//Ibidem. P. L361.
229. *Fukunara M. et al.*//Matter. Lett. **1988**. V. 6. P. 398.
230. *Ren Z. et al.*//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 92. P. 677.
- [231] *Ikegawa S. et al.*//Ann. Rep. Eng. Res. Inst. **1988**. V. 47. P. 79.
232. *Ono A. et al.*//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L1213.
233. *Ikeda Y. et al.*//J. Japan. Soc. Powder and Met. **1988**. V. 35. P. 405.
234. *Сколус Ю. Я. и др.*//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. «Химия». **1990**. Т. 31. С. 142.
235. *Tomomatsu K. et al.*//Appl. Phys. Lett. **1989**. V. 55. P. 298.
236. *Shigematsu K. et al.*//J. Cryst. Growth. **1990**. V. 100. P. 661.
237. *Morris P. A. et al.*//Appl. Phys. Lett. **1988**. V. 53. P. 249.
238. *Буш А. А. и др.*//Сверхпроводимость. **1989**. Т. 2. С. 78.
239. *Демьянец Л. Н. и др.*//Ibidem. С. 147.
240. *Третьяков Ю. Д. и др.*//ЖНХ. **1990**. Т. 35. С. 1635.
- [241] *Tarascon J. M. et al.*//J. Am. Phys. Soc. **1988**. V. 38. P. 8885.

242. Ono A.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L2276.
243. Javaram B. et al.//J. Phys. Condens. Matter. **1989**. V. 1. P. 477.
244. Sunshine S. A. et al.//Phys. Rev. Ser. B. **1988**. V. 38. P. 893.
245. Endo U. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 28. P. L190
246. Мырашов Б. А. и др.//[87].— С. 116.
247. Buckley R. G. et al.//Physica. Ser. C. **1988**. V. 156. P. 629.
248. Hazen R. M. et al.//Phys. Rev. Lett. **1988**. V. 60. P. 1657.
249. Iijima S. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27 P. L1168
250. Randell J. I.//Acta Cryst. **1959**. V. 12. P. 519.
[251] Nomura S. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L1251
252. Koike J. et al.//Ibidem. P. L841.
253. Cišzek T. K. et al.//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 91. P. 312.
254. Yan Y. F. et al.//Mod. Phys. Lett. Ser. B. **1988**. V. 2. P. 571.
255. Cui C. et al.//Sol. State Commun. **1988**. V. 68. P. 331
256. Zhao Z. et al.//Ibidem. V. 67. P. 101.
257. Takekawa S. et al.//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 92. P. 687.
258. Durčok S. et. al.//Czech. J. Phys. Ser. B. **1989**. V. 39. P. 113.
259. Wang X. Z. et al.//Sol. State Commun. **1989**. V. 69. P. 829.
260. Chen C. et al.//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 96. P. 547.
[261] Shishido T. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. L791.
262. Le Groot P. A. J. et al.//J. Phys. Condens. Matter. **1989**. V. 1. P. 5817.
263. Wang H. et al.//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 96. P. 221.
264. Keszei B. et al.//J. Less-Common. Metals. **1989**. V. 155. P. 229
265. Piñol S. et al.//J. Cryst. Growth. **1990**. V. 100. P. 286.
266. Guo S. J. et al.//Ibidem. P. 303.
267. Мошкин С. В. и др.//Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис, кристаллосинтез.— Уральское кристаллографическое совещание. Сыктывкар, май — июнь 1990 г.: Информац. матер.— Сыктывкар, **1990**.— С. 115.
268. Gallo N. J. H. et al.//Mat. Sci. Lett. **1989**. V. 8. P. 1262.
269. Zhifeng R. et al.//J. Cryst. Growth. **1988**. V. 92. P. 677.
270. Mitzi D. B. et al.//Phys. Rev. Ser. B. **1990**. V. 41. P. 6564.
[271] Morosin J. B. et al.//Physica. Ser. C. **1988**. V. 152. P. 413.
272. Kanai T. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L1435.
273. Takei H. et al.//Ibidem. **1989**. V. 28. P. L1193.
274. Subramanian M. A. et al.//Science. **1988**. V. 239. P. 1015.
275. Kritscha W. et al.//Europhys. Lett. **1990**. V. 12. P. 179.
276. Буш А. А. и др.//V Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений: Львов, 17—19 октября 1989 г.: Тезисы докладов. Львов, **1989**.—С. 267.
277. Балбашов А. М. и др.//Сверхпроводимость. **1990**. Т. 2. С. 57.
278. Zheng D. N. et al.//Mod. Phys. Lett. Ser. B. **1990**. V. 4. P. 145.
279. Kishuda S. et al.//J. Cryst. Growth. **1990**. V. 99. P. 937.
280. Ren Z. et al.//Ibidem. V. 102. P. 349.
[281] Gadkari S. C.//Ibidem. P. 685.
282. Matsui Y., Maeda H.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L827.
283. Hatano T. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1988**. V. 27. P. L2055.
284. Леонюк Л. М. и др.//[123].— Секция материаловедения.— С. 52.
285. Буш А. А. и др.//Сверхпроводимость. **1990**. Т. 3. С. 432.
286. Wang Y. et al.//J. Cryst. Growth. **1990**. V. 99. P. 933.
287. Oka K., Unoki H.//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. L937.
288. Piñol S. et al.//Physica. Ser. C. **1990**. V. 165. P. 265.
289. Cassanho A. et al.//J. Cryst. Growth. **1989**. V. 96. P. 999.
290. Tarason J. M. et al.//Physica. Ser. C. **1989**. V. 162—164. P. 285.
[291] Tarason J. M. et al.//Phys. Rev. Ser. B. **1989**. V. 40. P. 4494.
292. Maticotta F. C. et al.//Intern. Centre for Theor. Physics Preprint No. 332.— Trieste, 1989.—P. 1.
293. McCarty K. F. et al.//Physica. Ser. C. **1989**. V. 157. P. 135.
294. Krantz M. C. et al.//Phys. Rev. Ser. B. **1989**. V. 40. P. 2635.
295. Колесников Н. Н. и др.//Письма ЖЭТФ. **1989**. Т. 50. С. 40.
296. Кулаков М. П. и др.//[123].—С. 336.
297. Kotani T. et al.//Japan. J. Appl. Phys. **1989**. V. 28. P. L1378.
298. Максимов А. А. и др.//ЖЭТФ. **1990**. Т. 97. С. 1047.
299. McCarty K. F. et al.//Physica. Ser. C. **1988**. V. 156. P. 119.
300. Liu R. et al.//Phys. Rev. Ser. B. **1990**. V. 40. P. 2654.
[301] Subramanian M. A. et al.//Physica. Ser. C. **1989**. V. 157. P. 124.
302. Lee J. Y. et al.//J. Mat. Res. **1989**. V. 4. P. 763.

- 303. Буш А. А. и др.//Сверхпроводимость **1990**. Т. 3. С. 599.
- 304. Čava R. I. et al.//Nature, London. **1988**. V. 332. P. 814.
- 305. Wignocourt I. P. et al.//Sol. State Commun. **1988**. V. 65. P. 1363.
- 306. Katsui A.//Japan. J. Appl. Phys. **1982**. V. 21. P. L553.
- 307. Katsui A. et al.//J. Cryst. Growth. **1984**. V. 66. P. 228.
- 308. Hiram S., Takahashi S.//Ibidem. **1986**. V. 78. P. 408.
- 309. Hirano S., Takahashi S.//Ibidem. V. 79. P. 219.
- 310. Демьянец Л. Н. и др.//ДАН СССР. **1990**. Т. 313. С. 612.
- 311. Jiang X. P. et al.//Supercond. Sci. and Technol. **1988**. V. 1. P. 102.

Статья поступила 7.06.90 г.,
после переработки 6.09.90 г.