

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КУПРАТА ИТТРИЯ БАРИЯ В СИСТЕМАХ Y_2BaCuO_5 - $BaCuO_2$ - CuO И $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$

© 2007 Н. А. Каланда*, Л. И. Гурский**, В. М. Трухан*, В. В. Паньков***, В. А. Кецко****

* Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,

** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

*** Белорусский государственный университет,

**** Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Поступила в редакцию 03.07.07

Изучена скорость роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системах Y_2BaCuO_5 - $BaCuO_2$ - CuO , $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$ в интервале температур 1240—1270 К с использованием прекурсоров $Y_2Cu_2O_5$ и Y_2BaCuO_5 со средним диаметром зерен 10 мкм и 1 мм. Рассчитана энергия активации роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системах Y_2BaCuO_5 - $BaCuO_2$ - CuO и $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$ при различных размерах зерен в прекурсорах Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$. Предложен и обоснован механизм кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системах Y_2BaCuO_5 - $BaCuO_2$ - CuO и $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$.

ВВЕДЕНИЕ

Получение качественной керамики и структурносовершенных монокристаллов купрата иттрия-бария ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) затруднено вследствие его перитектического характера кристаллизации, активного взаимодействия раствора-расплава с материалом технологической оснастки, недостатком кислорода в жидкой фазе, кристаллизацией побочных фаз и т.д. [1—3]. В связи с этим традиционные методы получения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ из жидкой фазы и твердофазный синтез, при которых используются в качестве исходных реагентов простые оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO , оказались малоэффективными [4, 5]. При этом отдельные реагенты, из-за различных химических свойств, не успевают полностью прореагировать и поэтому могут присутствовать в купрате иттрия бария в виде отдельных включений, что существенно ухудшает его сверхпроводящие свойства. Использование прекурсоров в исходной шихте в виде соединений, например, Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$ позволяет избежать некоторых промежуточных реакций и провести прямой синтез $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [6]. Кроме того, применение сложных оксидов влияет на комплексообразование и содержание кислорода в растворе — расплаве при росте $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [4, 7]. Необходимо отметить, что скорость и механизм протекания процессов кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системах Y_2BaCuO_5 - $BaCuO_2$ - CuO , $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$ зависит от дисперсности зерен составляющих этих систем; Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$. В связи с

этим, для оптимизации условий выращивания монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ особую значимость имеет изучение влияния геометрических размеров зерен прекурсоров Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$ на скорость и механизм кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза соединений Y_2BaCuO_5 , $Y_2Cu_2O_5$ и $BaCuO_2$ использовались оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO марки “О.С.Ч.”. Помол и перемешивание смеси исходных оксидов со спиртом проводились в вибромельнице в течение 3 часов. Полученная смесь сушилась при температуре 320 К и прессовалась в таблетки. Предварительный отжиг осуществляли на воздухе при 970 К ($BaCuO_2$) и 1070 К (Y_2BaCuO_5 , $Y_2Cu_2O_5$) в течение 24 часов. Для повышения степени гомогенизации шихты использовался вторичный помол. Окончательный отжиг смеси оксидов осуществлялся при 1240 К ($BaCuO_2$) и 1270 К (Y_2BaCuO_5 , $Y_2Cu_2O_5$) в течение 24 ч на воздухе. Температуру в термоустановках поддерживали с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировали Pt-Pt/Rh(10%) термпарой с точностью $\pm 0,5$ К. Особенности кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с участием вышеуказанных сложных оксидов изучались с использованием методов рентгенорадиометрического анализа (РРА), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа, электронной и оптической микроскопии. По изменению относительной интен-

сивности рентгеновской линии (103) оценивалась кинетика роста купрата иттрия-бария.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния геометрических размеров зерен прекурсоров Y_2BaCuO_5 , $Y_2Cu_2O_5$ на кинетику и механизм кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ проводилось на образцах, состоящих из трех составов:

- (I) — $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$,
- (II) — $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$,
- (III) — $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$.

Поиск оптимального состава образцов, обеспечивающих получение максимального размера текстурированных макрозерн $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и кристаллитов в них, проводился с использованием результатов фазового состава, а также анализа микроструктуры нескольких шлифов таблетки после ее синтеза в интервале температур $1270 < T_{\text{син}} < 1320$ К [8]. Установлено, что в образцах, полученных из составов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$, где

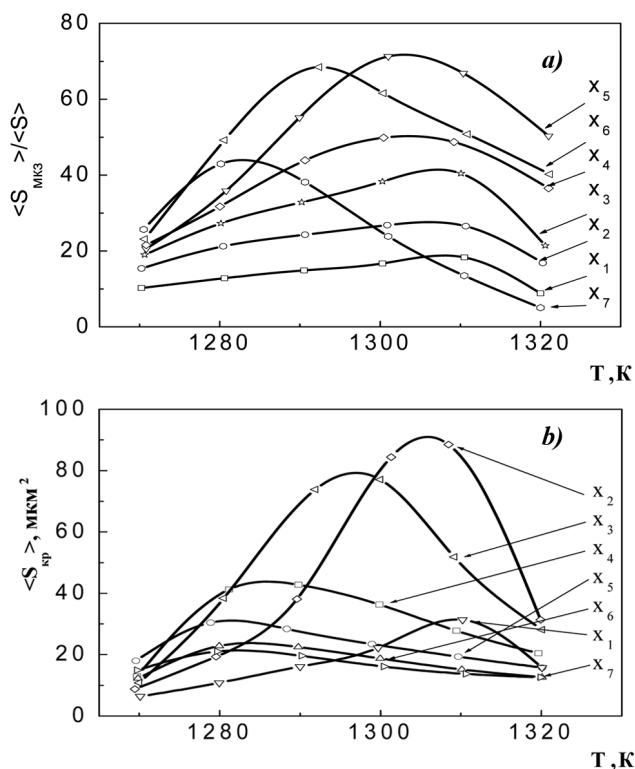


Рис. 1. Зависимость значений нормированной площади ($\langle S_{MK3} \rangle / \langle S \rangle$), где $\langle S_{MK3} \rangle$ — средняя площадь нескольких шлифов образца, занимаемая текстурированными макрозернами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $\langle S \rangle$ — средняя площадь нескольких шлифов образца (а) и значений усредненной площади кристаллитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\langle S_{KP} \rangle$, мкм²), имеющих наибольшие размеры (б) от температуры отжига образцов составов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$, где $x_1 = 0$, $x_2 = 0.5$, $x_3 = 1.0$, $x_4 = 1.5$, $x_5 = 2.0$, $x_6 = 2.5$, $x_7 = 3.0$.

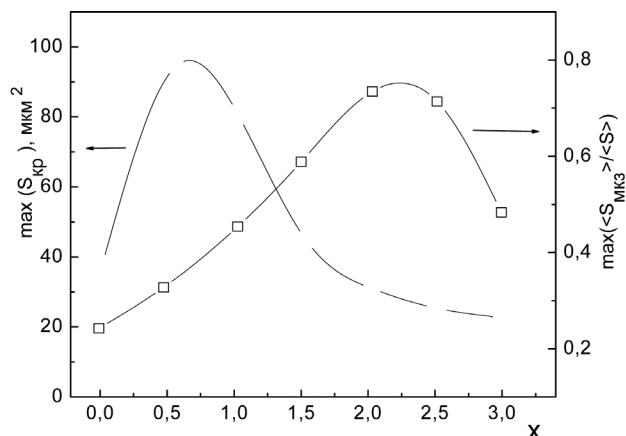


Рис. 2. Зависимость максимальных значений нормированной площади $\{\max(\langle S_{MK3} \rangle / \langle S \rangle)\}$ и максимальных значений усредненной площади ($\max \langle S_{KP} \rangle$, мкм²) кристаллитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от состава образцов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$.

$x_1 = 0$, $x_2 = 0.5$, $x_3 = 1.0$, $x_4 = 1.5$, $x_5 = 2.0$, $x_6 = 2.5$, $x_7 = 3.0$, при увеличении температуры начала синтеза до 1305 К нормированная площадь $\langle S_{MK3} \rangle / \langle S \rangle$, где $\langle S_{MK3} \rangle$ — средняя площадь занимаемая текстурированными макрозернами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ снятая с нескольких шлифов образца, $\langle S \rangle$ — средняя площадь нескольких шлифов образца, увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры до 1320 К уменьшается (рис. 1а). На основании построенной зависимости $\max(\langle S_{MK3} \rangle / \langle S \rangle) = f(x)$ установлено, что наибольшая нормированная площадь соответствует составу $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$ (рис. 2). Оптимизация состава образцов $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$, в которых величина средней площади $\{\langle S_{KP} \rangle$, (мкм²)} кристаллитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, находящихся в текстурированных макрозернах, достигает наибольших размеров, осуществлялась по вышеописанной схеме (рис. 1б, 2). В образцах, состоящих из смеси фаз $Y_2Cu_2O_5 + yBaCuO_2$ обнаружено, что наибольшие значения $\max(\langle S_{MK3} \rangle / \langle S \rangle) = f(y)$, где $y_1 = 2.0$, $y_2 = 2.5$, $y_3 = 3.0$, $y_4 = 3.5$, $y_5 = 4.0$, $y_6 = 4.5$, соответствуют составу $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$ (рис. 3, 4). Следует указать, что для всех составов в образцах $Y_2Cu_2O_5 + yBaCuO_2$ после их синтеза структура текстурированных макрозерн была мелкозернистой, поэтому построение функции вида $\max \langle S_{KP} \rangle = f(y)$ не проводилось. Таким образом, исходя из вышеизложенного, кинетика и механизм кристаллизации $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ исследовались на образцах составов:

- (I) — $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$,
- (II) — $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$,
- (III) — $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$.

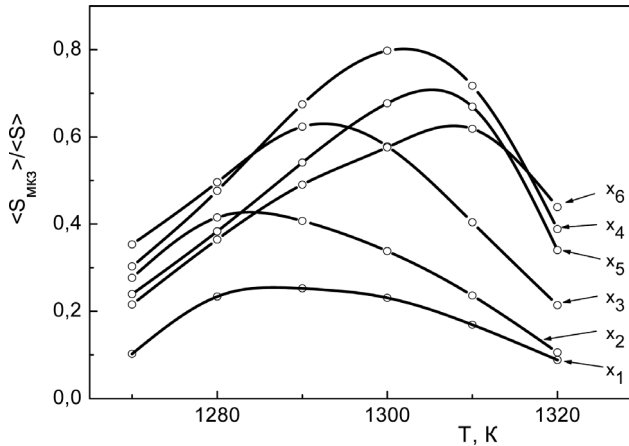


Рис. 3. Зависимость значений нормированной площади ($\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle$), где $\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle$ — средняя площадь нескольких шлифов образца, занимаемая текстурированными макрозернами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\langle S \rangle$ — средняя площадь нескольких шлифов от температуры отжига образцов составов $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + y\text{BaCuO}_2$, где $y_1 = 2.0$, $y_2 = 2.5$, $y_3 = 3.0$, $y_4 = 3.5$, $y_5 = 4.0$, $y_6 = 4.5$.

По данным изменения величины относительной интенсивности рентгеновской линии (103) установлено, что при использовании прекурсоров $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и Y_2BaCuO_5 со средним размером зерен $d_{\text{ср}} \sim 10$ мкм скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системах (I)–(III) хорошо описывается параболической зависимостью:

$$(I/I_{\text{max}})^2 = \kappa(t - t_0) \quad (1),$$

где κ — константа скорости роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, I — интенсивность рефлекса (103), измеряемая через промежутки времени $\Delta t = 1$ ч, I_{max} — максимальная интенсивность рефлекса (103), t — время синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, t_0 — промежуток времени с начала отжига шихты и до появления в ней $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 5а). Установлено, что максимальная скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ была в системе (II). Энергии активации роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, рассчитанные по формуле $\kappa = \kappa_0 \exp(-E/RT)$, имели значения 31–54 КДж/моль для систем (I) — (III), где κ_0 — постоянная скорости роста при $t = t_0$ и R — газовая постоянная (8.31 Дж·К⁻¹·моль⁻¹).

Для установления причин, определяющих различные значения скорости роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в образцах систем (I)–(III) со средним размером зерен $d_{\text{ср}} \sim 10$ мкм Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, рассмотрим особенности механизма кристаллизации купрата иттрия-бария в них. На основании данных локального рентгеноспектрального микроанализа закаленных образцов с 1270–1240 К установлено, что средняя концентрация иттрия ($\langle C_Y \rangle$) в растворе-

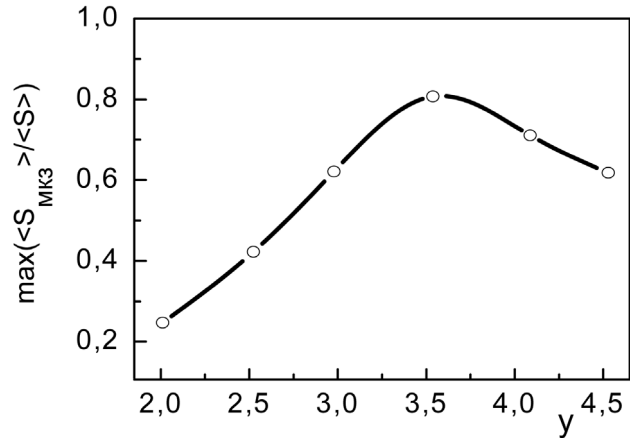


Рис. 4. Зависимость максимальных значений нормированной площади $\{ \max(\langle S_{\text{МКЗ}} \rangle / \langle S \rangle) \}$ от состава образцов $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + y\text{BaCuO}_2$, где $y_1 = 2.0$, $y_2 = 2.5$, $y_3 = 3.0$, $y_4 = 3.5$, $y_5 = 4.0$, $y_6 = 4.5$.

расплаве не превышает 3 ат. %. Можно предположить, что $\max C_Y$ будет на границе зерен Y_2BaCuO_5 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и раствора-расплава, а гетерогенное зарождение и рост $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ должны происходить на поверхности зерен указанных твердых фаз [10, 11]. Однако, при исследовании микроструктуры закаленных образцов, образование $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выявлено не на поверхности зерен Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, а в эллипсоидных областях закристаллизовавшегося раствора-расплава (рис. 6). В этом

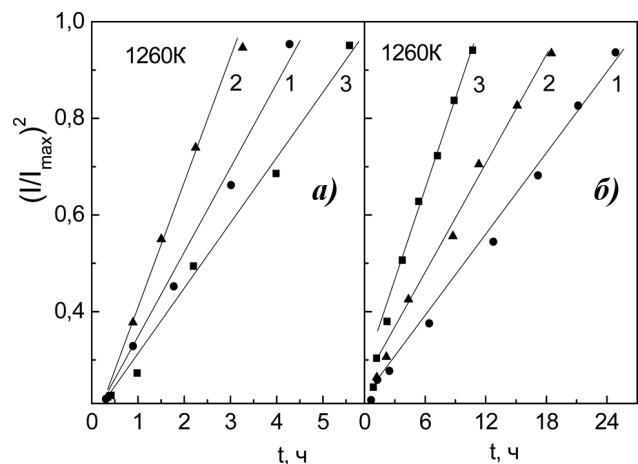


Рис. 5. Кинетические зависимости изменения $(I/I_{\text{max}})^2$, где I и I_{max} — относительная и максимальная интенсивность рентгеновской линии (103) соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ систем; $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 3.5\text{BaCuO}_2$ (1), $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2$ (2) и $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2.3\text{CuO}$ (3), а) $d_{\text{ср}} \sim 10$ мкм, б) $d_{\text{ср}} \sim 1$ мм.

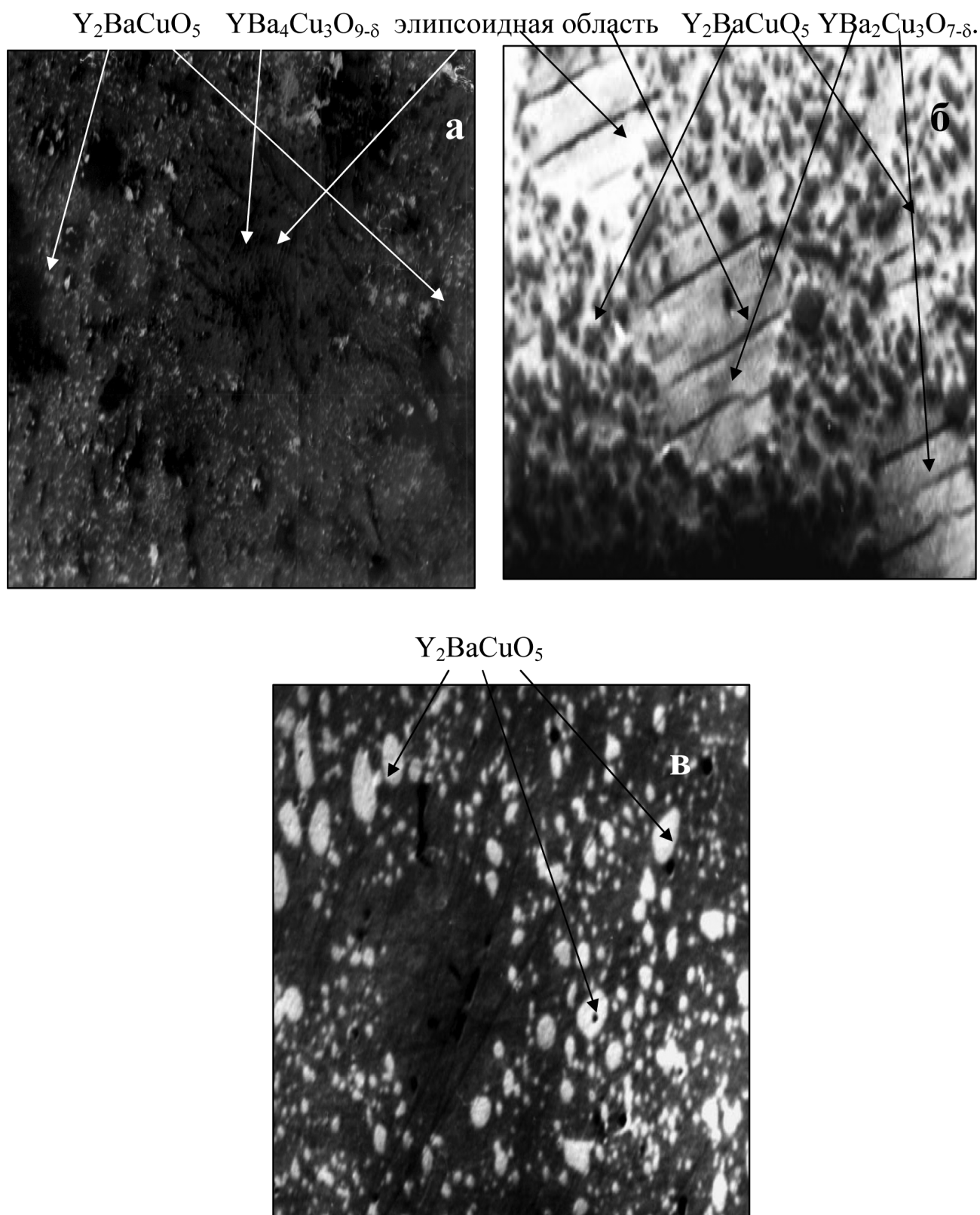
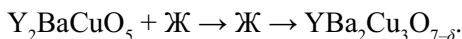
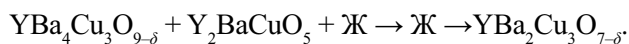


Рис. 6. Эллипсоидные области закаленного раствора-расплава образцов систем Y₂BaCuO₅ + 3BaCuO₂ + 0.6CuO (а), Y₂BaCuO₅ + 3BaCuO₂ + 2.3CuO (б) и Y₂Cu₂O₅ + 3.5BaCuO₂ (в), где происходит зарождение и рост фазы YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

случае реакция перитектического превращения происходит по схеме:



В системе (II) при аналогичных условиях, кроме Y_2BaCuO_5 обнаружено и соединение $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$. Так как при кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ уменьшается содержание Y_2BaCuO_5 и $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$, то схема перитектического превращения следующая:



Таким образом, кристаллизация $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системах (I), (II) и (III) с размером зерен $d_{\text{ср}} \sim 10$ мкм прекурсоров Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ происходит в растворе расплаве. В этом случае вследствие относительно малой величины $\langle C_Y \rangle \sim 3$ ат. % в растворе-расплаве скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системах (I) и (III) лимитирована скоростью поступления Y от зерен Y_2BaCuO_5 к растущим зернам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ через жидкость, а в системе (II) также и от зерен промежуточной фазы $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$.

Известно, что плотность потока кристаллообразующего вещества иттрия (J_Y) к поверхности зерен $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ пропорциональна градиенту его концентрации (ΔC_Y) в жидкой фазе, которую можно условно разделить на две области с различной концентрацией Y [3]. Первая область (ΔC_{Y1}) расположена на границе зерен $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/\text{Ж}$, а вторая (ΔC_{Y2}) на границе зерен $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ж}$. Концентрацию кристаллообразующего вещества в растворе-расплаве считаем постоянной (C_{Y0}). Поток вещества с единицы поверхности зерен Y_2BaCuO_5 , согласно первому закону Фика, описывается формулой:

$$J_{Y1} = k_1 D_{Y1} / \delta_1 \Delta C_{Y1},$$

где D_{Y1} — коэффициент химической диффузии иттрия через пограничный слой, δ_1 — толщина пограничного слоя между поверхностью зерен Y_2BaCuO_5 и условной границей, вне которой состав раствора-расплава считаем постоянным. При кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ поток иттрия на единицу поверхности кристалла составляет:

$$J_{Y2} = k_2 D_{Y2} / \delta_2 \Delta C_{Y2},$$

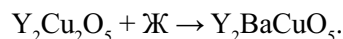
где D_{Y2} — коэффициент химической диффузии иттрия через пограничный слой, δ_2 — толщина пограничного слоя между поверхностью кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и условной границей, за которой состав раствора-расплава не изменяется. В системах (I) и (III) при квазиравновесных условиях кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, потоки равны $J_{Y1} = J_{Y2}$, и уравнение скорости роста принимает вид:

$$v_{2(\text{крист.})} = v_{1(\text{разл.})} \Delta C_2 / \Delta C_1,$$

где $v_{2(\text{крист.})} = kD_{2\text{Ж}}/\delta_2$ — скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $v_{1(\text{разл.})} = kD_{1\text{Ж}}/\delta_1$ — скорость разложения зерен Y_2BaCuO_5 . В системе (II) скорость роста купрата иттрия бария определяется потоками кристаллообразующего вещества от зерен Y_2BaCuO_5 — (J_{Y3}) и $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ — (J_{Y4}) через жидкую фазу к поверхности кристаллита $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Уравнение скорости роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеет вид:

$$v_{(\text{крист.})} = \Delta C_2 \{ v_{3(\text{разл.})} / \Delta C_3 + v_{4(\text{разл.})} / \Delta C_4 \},$$

где $v_{3(\text{разл.})}$, $v_{4(\text{разл.})}$ — скорость разложения зерен Y_2BaCuO_5 и $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$, ΔC_3 , ΔC_4 — градиент концентрации иттрия на границе раздела $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/\text{Ж}$ и $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}/\text{Ж}$. Таким образом, скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в (I) и (III) определяется как скоростью разложения зерен Y_2BaCuO_5 , а в (II) — дополнительно скоростью разложения зерен $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ и обогащением жидкой фазы веществом, требуемым для кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, так и степенью пересыщения на границе раздела твердая фаза — жидкость, которая при отсутствии искусственной гомогенизации раствора-расплава определяется подвижностью Y в нем. Можно предположить, что наибольшая скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системе (II) обусловлена двумя потоками кристаллообразующего вещества к поверхности кристалла. Образование и последующее разложение $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ обеспечивает, на наш взгляд, химическую гомогенизацию реагентов в растворе-расплаве. В системе (III) образование и рост зерен $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ происходит также, как и в (I), но при большей скорости роста, что объясняется химической гомогенизацией, обусловленной перитектической реакцией (рис. 5а):



При увеличении размеров зерен $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и Y_2BaCuO_5 в 100 раз с $d_{\text{ср}} \sim 10$ мкм $d_{\text{ср}} \sim 1$ мм, изменение скорости роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системах (I)–(III) можно разделить на две стадии, которые описываются квазилинейным и параболическим зависимостями (рис. 5б). Наибольшая скорость роста $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ наблюдалась в системе (I), а значения энергии активации роста купрата иттрия-бария увеличивались от 97–115 КДж/моль до 183–211 КДж/моль на первой и второй стадиях соответственно. Для объяснения данных особенностей был выполнен следующий эксперимент. Поликристаллические таблетки Y_2BaCuO_5 помещали в жидкость составов $\text{Ж}(\text{BaCu}_{1.8}\text{O}_z)$, $\text{Ж}(\text{BaCu}_{1.2}\text{O}_z)$, а $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в $\text{Ж}(\text{BaCuO}_z)$ при 1240–1290 К и после

выдержки в течение 48 ч проводили закалку. С помощью рентгеноспектрального и рентгенорадиометрического анализов установлено, что при 1240—1270 К иттрий в жидкой фазе отсутствовал, а при 1270—1290 К обнаружен вблизи таблеток Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$. Согласно данным микроструктурного анализа на таблетке Y_2BaCuO_5 , закаленной из расплава $J(BaCu_{1.8}O_2)$ от температур 1240—1270 К, обнаружен текстурированный слой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

(рис. 7). При использовании $J(BaCu_{1.2}O_2)$, на таблетке Y_2BaCuO_5 первоначально образовывался текстурированный слой $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, а затем — $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 8). Кристаллиты $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ росли перпендикулярно торцевой поверхности образца. Для таблетки $Y_2Cu_2O_5$, помещенной в расплав $BaCuO_2$ при 1240—1270 К, установлена последовательность кристаллизации слоев $Y_2Cu_2O_5/Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/J$ (рис. 9).

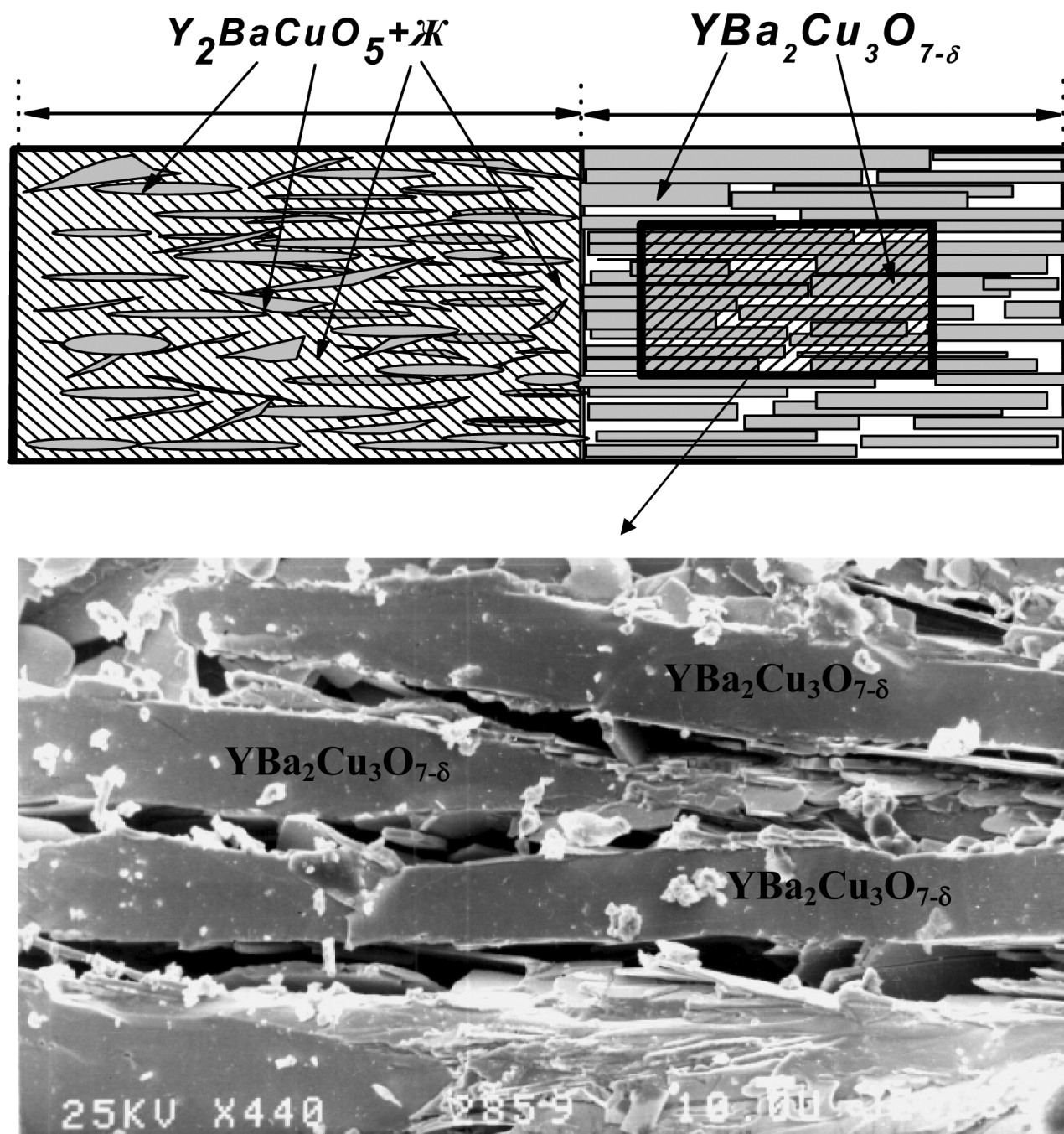
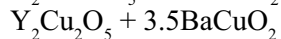
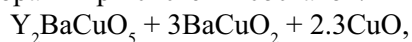


Рис. 7. Схематическое изображение диффузионных слоев, синтезированных в системе $Y_2BaCuO_5 + J(BaCu_{3.3}O_2)$ при 1260 К в течение 48 ч и микроструктура отдельных участков слоев.

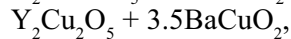
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения кинетики и механизма кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с учетом величины нормированной площади текстурированных макрозерен и средней площади кристаллитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ были выбраны три системы составов:



с учетом размеров зерен прекурсоров Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($d_{\text{cp}} \sim 10$ мкм, $d_{\text{cp}} \sim 1$ мм).

При анализе скорости роста купрата иттрия-бария в системах:



в которых размер зерен твердых фаз Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ соответствовал $d_{\text{cp}} \sim 10$ мкм, установлено,

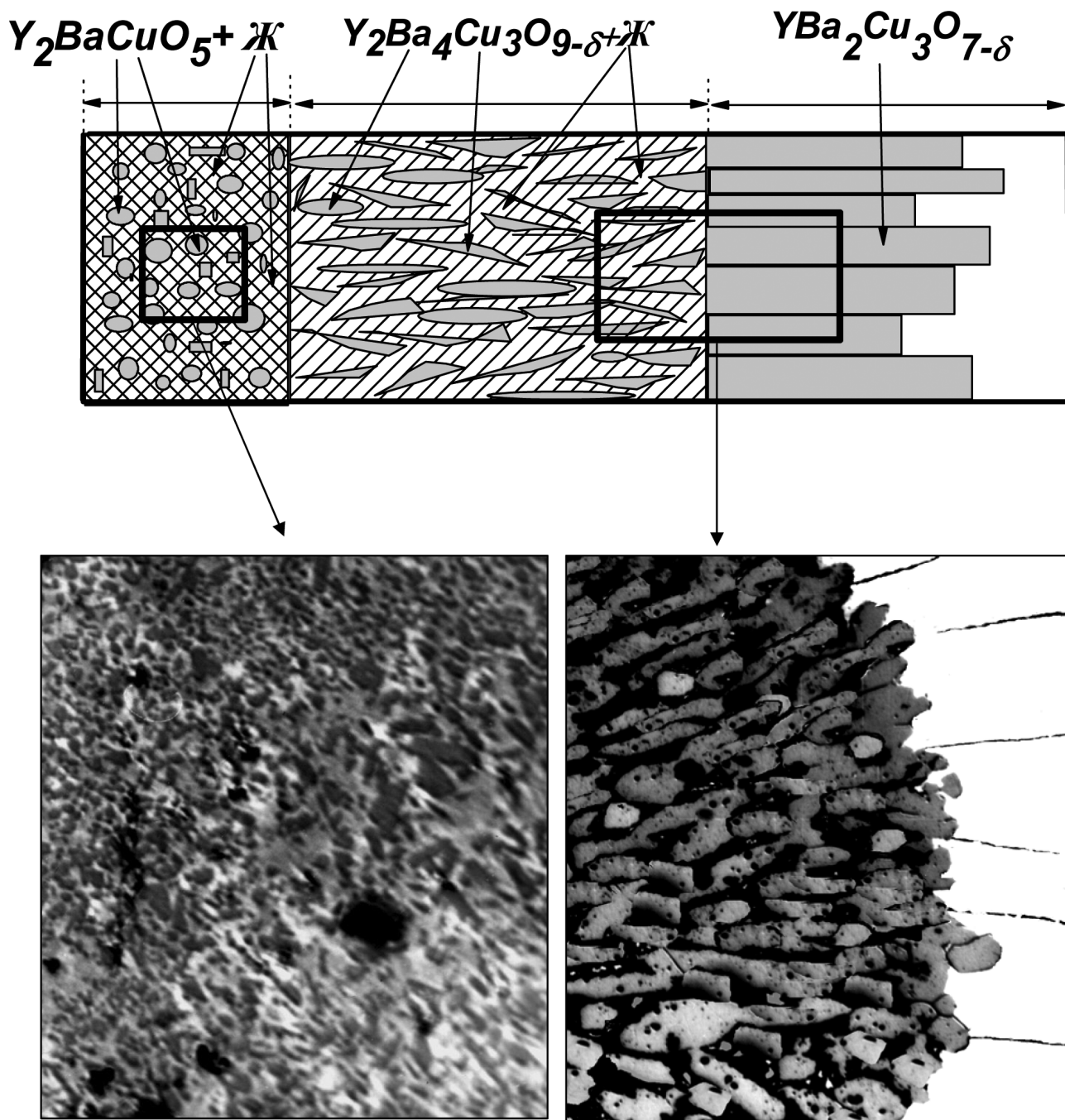


Рис. 8. Схематическое изображение диффузионных слоев, синтезированных в системе $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Ж}(\text{BaCu}_{1.6}\text{O}_2)$ при 1260 К в течение 48 ч и микроструктура отдельных участков слоев.

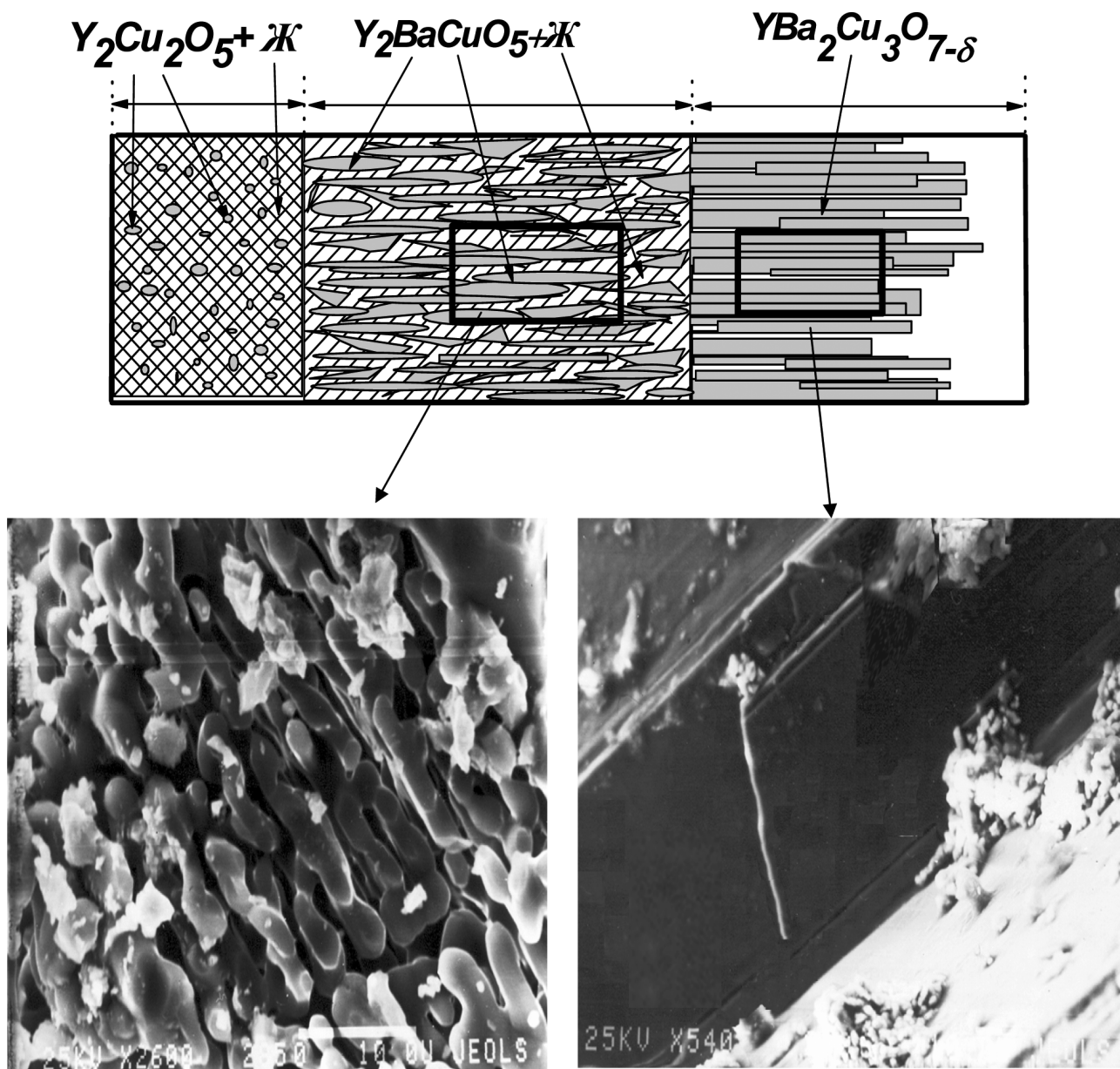


Рис. 9. Схематическое изображение диффузионных слоев, синтезированных в системе $Y_2Cu_2O_5 + Ж(BaCuO_2)$ при 1260 К в течение 48 ч, и микроструктура отдельных участков слоев.

что наибольшая скорость роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеет место в $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$, обусловленная, на наш взгляд, двумя потоками кристаллообразующего вещества иттрия от зерен $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$ и Y_2BaCuO_5 к поверхности растущего кристаллита $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и химической гомогенизацией реагентов.

При увеличении размера зерен твердых фаз Y_2BaCuO_5 и $Y_2Cu_2O_5$ до $d_{cp} \sim 1\text{ мкм}$, наибольшая скорость роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ наблюдалась в системе $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 2.3CuO$, так как лимитиру-

ющей стадией скорости роста $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ является взаимная диффузия реагентов через слой твердой фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, тогда как для систем $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + 0.6CuO$ и $Y_2Cu_2O_5 + 3.5BaCuO_2$ взаимная диффузия реагентов происходит через слои твердых фаз $Y_2BaCuO_5/YBa_4Cu_3O_{9-\delta}/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$ и $Y_2BaCuO_5/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ж$ соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasunao O., Masashi H., Humihiko T. Kinetic analysis on growth of oxide superconductor crystal $YBa_2Cu_3O_x$ // J. of crystal Growth. 1994. V. 143. P. 200—205.

2. Dico P., Takebayashi S. Murakami M. Origin of subgrain formation in melt-grown Y-Ba-Cu-O bulks // *Physica C*. 1998. V. 297. P. 216—222.
3. Y. Shiohara, A. Endo. Crystal growth of bulk high- T_c superconducting oxide materials // *Materials Science and Engineering*, 1997. V. 19. P. 1—86.
4. С.Р. Лу, Н.Н. Олейников, Е.А. Гудилин. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплава // *Неорганические материалы*. 1993. Т. 29. № 1. С. 3—17.
5. Aristianti M.M., Barus, Taylor A.T. Quench study investigation of the peritectic reaction as a function of crystallite size in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C*. 1998. V. 297. P. 211—214.
6. Chigareva O.G., Mikirticheva G.A., Grebenschikov V.I. Sequence of formation during solid-state synthesis in the Y_2O_3 -BaO-CuO system // *Mat. Res. Bull.* 1990. V. 25. P. 1435—1442.
7. Ryelandt L., Schewebach A., Willot I. and et. al., Reactive Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ layers on Y_2BaCuO_5 substrates // *J. of Allous and Compaunds*, 1993. № 195. P. 227—230.
8. Каланда Н.А., Трухан В.М., Кецко В.А. Выращивание монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в системах $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - x''\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ и $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - \{\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8 + x\text{BaCuO}_2\}$ // *Инженерная физика*. 2002. № 3. С. 39—43.
9. Mari-Ann Einarsrud, Anne Marie Mardal Moe, Stein Yulsrud. Growth and characterisation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high T_c superconducting crystals // *J. of crystal Growth*. 1997. V. 182. P. 363—374.
10. Alarco J.A., Olsson E. Microstructural characterization of quenched melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ materials // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. № 3. P. 624—635.
11. Yuichi Nakamura, Tsuyoshi Kawase, Teruo Izumi, Kiyoshi Murata, Yuh Shiohara. Crystal growth of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductive oxides from semi-solid melt // *J. of crystal Growth*. 2001. V. 229. P. 369—373.