

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МНУСКИНА ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

УДК 546.43'64'56+544.774+548.526

**СТРОЕНИЕ И РАЗВИТИЕ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ В ПРОЦЕССАХ
СИНТЕЗА СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ КУПРАТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
ПРИСЕДСКИЙ ВАДИМ ВИКТОРОВИЧ

Донецк – 2005

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
 РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	 9
1.1 Иттрий-содержащие высокотемпературные сверхпроводники, их структура и фазовые равновесия	9
1.2. Сведения по кинетике реакций синтеза купрата бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	23
1.3. Диффузионная подвижность в сложных оксидах системы Y – Ba – Cu – O	34
 РАЗДЕЛ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	 52
2.1. Синтез исходных образцов	52
2.2. Химический анализ	53
2.2.1. Определение массовой доли иттрия	53
2.2.2. Определение массовой доли бария	54
2.2.3. Определение массовой доли меди	55
2.2.4. Определение содержания кислорода в образцах	56
2.3. Инструментальные методы исследования	58
2.3.1. Рентгенографические исследования	58
2.3.2. Электронно-микроскопические исследования	59
2.3.3. Термография и гравиметрия	61
2.4. Метод диффузионных пар для изучения строения и развития реакционной зоны	62
2.5. Статистическая обработка экспериментальных результатов ...	64
 РАЗДЕЛ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	 66
3.1. Изучение условий протекания реакций синтеза купрата бария- иттрия в порошкообразной смеси реагентов	66

3.1.1. Результаты дифференциально-термического анализа	66
3.1.2. Результаты рентгенофазового анализа продуктов выдержки при разных температурах	70
3.1.3. Динамика фазообразования по данным РФА	74
3.2. Изучение механизма развития реакционной зоны в модельных условиях	82
3.2.1. Определение лимитирующей стадии реакции из кинетических данных	85
3.2.2. Изучение направления диффузионного переноса	88
3.2.3. Фазовый состав продуктов в реакционной зоне	93
3.3. Расслоение реакционной зоны в процессе синтеза сложных купратов	98
3.3.1. Система $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$	99
3.3.2. Система $BaCuO_2 - Y_2Cu_2O_5$	115
3.4. Изучение возможности ускоренного проведения синтеза сложных купратов	125
ВЫВОДЫ	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Открытие в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости [1-6] сопровождалось бурным всплеском научной активности, инициировало проведение многочисленных исследований по поиску новых сверхпроводников с более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Уже в 1987 г. за открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах Беднорцу и Мюллеру была присуждена Нобелевская премия. В результате интенсивных исследований в начале 1987 г. была получена сверхпроводящая керамика на основе сложных оксидов иттрия, бария и меди с критической температурой 93 К, т.е. выше точки кипения жидкого азота [6].

Последовавшее за этим обнаружение целого ряда других сложных купратов с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c > 77$ К) положило начало как фундаментальным исследованиям физико-химических свойств, структуры, технологии получения этих веществ, так и поиску возможностей их практического применения.

Наиболее заманчивой с точки зрения технического прогресса из областей использования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является техника сильных токов [7].

Для разработки технологии получения высокотемпературных сверхпроводников на основе купрата бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ большой научный и практический интерес представляют сведения о процессах фазообразования, развитии взаимодействия при синтезе соединений в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$. Из имеющихся в литературе данных [8-10] следует, что образование фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при твердофазном синтезе протекает ступенчато с образованием промежуточных фаз. Именно многофазность рассматриваемой системы является одной из причин трудностей, возникающих при получении однофазного продукта состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Строение реакционной диффузионной зоны в процессе реакций, протекающих в системе $Y - Ba - Cu - O$ до настоящего времени остается мало изученным. Поэтому изучение этих вопросов является актуальным.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась в рамках гостем: Г-8-01 «Новые аспекты фазовой стабильности неорганических материалов на основе сложных оксидов», Г-1-04 «Состав, строение и развитие реакционной зоны при твердофазном синтезе многокомпонентных оксидных материалов» (Донецкий национальный технический университет), финансируемых фондом фундаментальных исследований МОН Украины и координируемых Советом по неорганической химии НАНУ.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы заключается в изучении строения и развития реакционной зоны в процессах твердофазного синтеза купратов бария-иттрия.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Уточнить условия синтеза сверхпроводниковых купратов в порошкообразных реакционных смесях из имеющихся в Украине видов сырья.
- Отработать методики изучения реакций синтеза в модельных условиях – на плоской поверхности раздела диффузионных пар.
- Изучить фазовый состав продуктов, распределение и концентрационные профили компонентов в реакционных диффузионных зонах.
- Изучить динамику развития реакционной зоны в процессе твердофазного взаимодействия.
- Установить механизмы твердофазных реакций при синтезе сверхпроводящих купратов в системе $BaO - Y_2O_3 - CuO$.
- На основе полученных данных о механизме реакций изучить возможность оптимизации синтеза сверхпроводниковых купратов.

Объект исследования – диффузионно-контролируемые реакции твердофазного синтеза сложных оксидов.

Предмет исследования – строение и развитие реакционной зоны в процессах твердофазного синтеза купратов бария-иттрия

Методы исследования – для определения фазового состава исследуемых образцов использовали метод рентгенографического анализа (ДРОН-3). Для изучения стадийности и температурных интервалов протекания реакций синтеза в порошкообразных смесях применялся термогравиметрический анализ (дериватограф системы Паулик, Паулик, Эрдеи). Микроскопические картины строения диффузионных слоев получали методом оптической (микроскоп МИМ-8), а также сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-T300). Для получения информации об элементном составе применяли химический и локальный электронно-зондовый анализ (приставка для микроанализа Superprobe-733) .

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- Впервые в модельных условиях изучено строение реакционной зоны, фазовый состав, распределение компонентов в девяти системах: $Y_2O_3 - CuO$, $Y_2O_3 - BaCuO_2$, $Y_2O_3 - Y_2BaCuO_5$, $CuO - BaCuO_2$, $BaCuO_2 - Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2 - Y_2BaCuO_5$, $Y_2Cu_2O_5 - Y_2BaCuO_5$, $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_4O_7 - CuO$. В двух из изученных систем установлено образование сверхпроводниковой фазы $YBa_2Cu_3O_x$.
- Впервые изучен локальный состав и получены концентрационные профили катионов вдоль направления диффузии. На основе этих данных установлены направление и механизм диффузионного переноса ионов при твердофазном взаимодействии.
- В небинарных разрезах системы обнаружено необычное явление – нереакционное расслоение диффузионной зоны, сопровождаемое неконтролируемым выносом более подвижного компонента CuO за границы реакционной зоны и замедляющее скорость синтеза однофазного конечного продукта взаимодействия.

- Обнаружена необычно высокая скорость образования купрата бария-иттрия в системе $Y_2Ba_4O_7 - CuO$, связанная с тем, что в этом разрезе системы не действует механизм распада синтезируемого тройного оксида в связи с расслоением реакционной зоны.

- На основе результатов изучения протекания реакций синтеза в модельных условиях объяснены особенности твердофазного взаимодействия в реальных порошкообразных смесях.

- Разработан новый метод синтеза купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_x$ с применением прекурсора, позволяющий значительно снизить время синтеза и резко увеличить скорость протекания процесса.

Практическое значение полученных результатов. Полученные в работе данные по строению и развитию реакционной зоны в процессе синтеза сверхпроводниковых купратов составляют основу для получения материалов с заданными свойствами. Эти результаты могут быть использованы для разработки технологии получения новых модифицированных материалов на основе купратов бария-иттрия.

Личный вклад соискателя. Автором проанализирован значительный объем отечественной и зарубежной литературы. Самостоятельно выполнен синтез образцов, проведены экспериментальные исследования и их обработка. Исследования методами СЭМ и локального электронно-зондового анализа выполнены в Донецком институте черных металлов. Дальнейшая обработка результатов проведена непосредственно диссертантом. Формулировка цели и постановка задач, обсуждение результатов исследования и выводы сделаны совместно с научным руководителем д.х.н., проф. Приседским В.В.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены, докладывались и получили положительную оценку на:

- 26-й науково-технічній конференції студентів (г.Макеевка, 2000);
- Международной научной конференции «Химия и химическая технология» (г. Днепропетровск 2000);

– Третьей международной конференции «Благородные и редкие металлы» (г. Донецк 2000);

– XV Украинской конференции по неорганической химии с международным участием (г. Киев 2001);

– IX науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2003” (г. Львов 2003);

- II научно-практической конференции «Донбас-2020: Наука і техніка – виробництву» (г. Донецк, 2004),

- II Всеукраїнській конференції молодих вчених з актуальних питань хімії (г. Днепропетровск 2004).

Публікації. По матеріалам диссертации опубліковано 6 статей в научних журналах и 6 тезисов докладов на научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Иттрий содержащие высокотемпературные сверхпроводники, их структура и фазовые равновесия

В конце 1986 года впервые была обнаружена сверхпроводимость купрата бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при 91 К. Эта фаза структурными исследованиями была отнесена к орторомбическому кислород-дефицитному перовскиту [1]. При увеличении недостатка кислорода δ фазовый переход растягивается и критическая температура T_c понижается; при $\delta \approx 0,5$ фаза становится тетрагональной [5, 11].

Появившиеся после этого многие сотни статей, направленные на изучение свойств купрата бария-иттрия («фазы 123»), более чем убедительно свидетельствовали о его значении. Были выполнены обстоятельные структурные исследования, установлен состав соединения и его нестехиометрия по кислороду, изучены электрофизические свойства, опробованы разные методы получения материалов на его основе, исследовано влияние на их свойства катионных и анионных замещений. Найдены пути получения керамических материалов, тонких пленок и монокристаллических образцов.

После открытия новых сверхпроводящих фаз на основе сложных оксидов, включающих висмут и таллий, интерес к изучению барий-иттриевого купрата сохранился. На фоне более сложных составов, барий-иттриевый купрат часто рассматривается как модельный объект, понимание свойств которого должно обеспечить прогресс в разработке представлений о механизме сверхпроводимости в других оксидных системах.

Обобщая многочисленные данные рентгенофазового [12-15] и нейтроннографического [16-22] анализов, полагают, что предельные составы фазы 123 близки к ромбическому сверхпроводнику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и

тетрагональному $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Для различных образцов содержание кислорода варьируется между этими двумя крайними состояниями.

Кристаллическая структура барий-иттриевого купрата с соотношением катионов 1:2:3, существующего в интервале значений индекса у кислорода от 6 до 7, установлена с высокой степенью достоверности с помощью рентгено-, нейтроно- и электронографических исследований [12-22].

Элементарные ячейки, соответствующие этим теоретически предельным составам, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ представлены на рис. 1.1.

Структуру фазы 123 можно рассматривать как структуру перовскита, имеющего недостаток кислорода, с утроенной элементарной ячейкой вследствие упорядочения ионов Ba и Y вдоль оси *c*. Упорядоченное расположение кислородных вакансий в этих структурах приводит к уменьшению координационных чисел ионов меди по сравнению с 6 (октаэдрическая координация) в идеальном перовските. Из-за наличия двух вакансий кислорода в одной формульной единице $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ координационные числа меди становятся равными 4 [Cu(1)] и 5 [Cu(2)].

Структуру этого соединения можно представить как состоящую из слоев и цепочек; атомы Cu(1), имеющие кислородное окружение в виде плоского квадрата, образуют линейные цепочки, вытянутые вдоль оси *b*, путем соединения таких квадратов вершинами: атомы Cu(2) образуют двумерные слои из соединенных вершинами пирамид с квадратным основанием (рис. 1.2). Атомы кислорода O(1), входящие в цепочку, являются одновременно вершинами пирамид, заключающих в себе Cu(2).

Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ отличается от структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ тем, что в ней отсутствуют атомы O(4), входившие в цепочки, параллельные оси *b* (рис. 1.1). Это приводит к изменению координационного окружения Cu(1) от плоского квадрата к линейной цепочке с координационным числом (КЧ), равным 2.

Координационное окружение Cu(2) с КЧ = 5 при этом сохраняется, однако уменьшение расстояния Cu(1)–O(1) и увеличение расстояния

$\text{Cu}(2)\text{--O}(1)$ приводят к тому, что координация $\text{Cu}(2)$ приближается к плоскому квадрату (рис. 1.3).

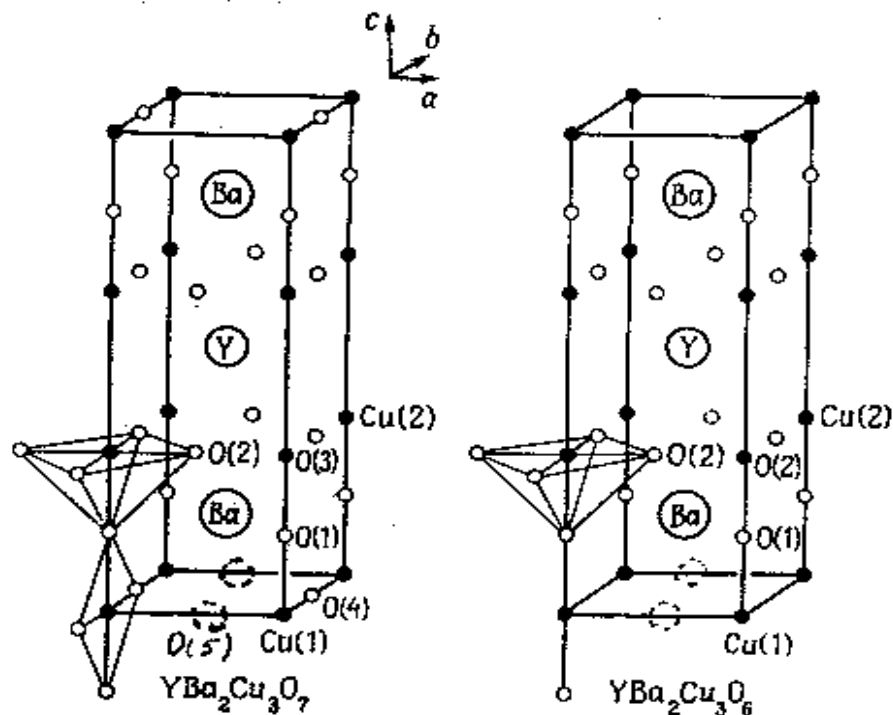


Рис. 1.1. Схематическое изображение элементарных ячеек $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [23].

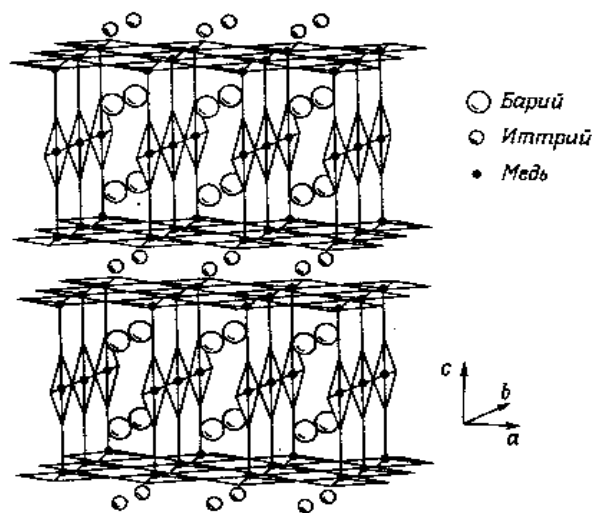


Рис. 1.2. Пространственно изображение структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ — цепочки атомов $\text{Cu}(1)$ и слои атомов $\text{Cu}(2)$ [24].

Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ построена из слоев такого же типа, что и структура при $x = 7$, но цепочки Cu--O--Cu--O в базисной плоскости заменены разобщенными атомами $\text{Cu}(1)$ с КЧ по кислороду равным 2 (рис. 1.4).

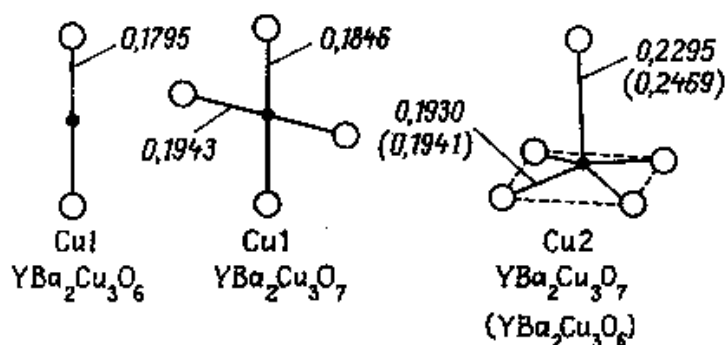


Рис. 1.3. Координационное окружение атомов Cu(1) и Cu(2) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (цифры указывают длину связей Cu–O в нанометрах).

Нейтроннографическое исследование структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ в работе [17] показывает, что дополнительные вакансии хаотически распределяются по позициям атомов O(4) вдоль оси b .

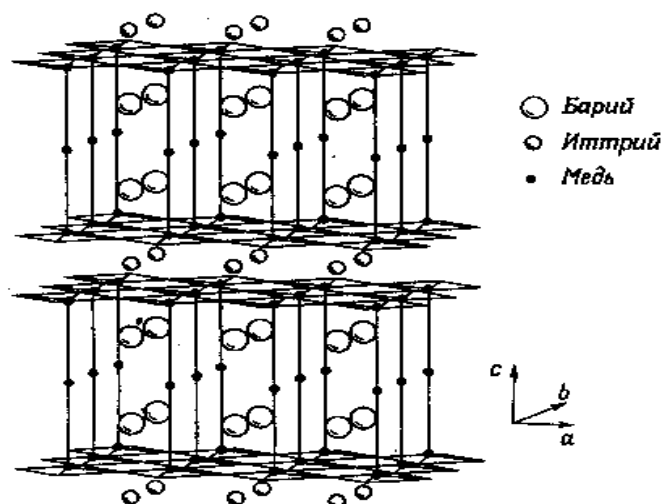


Рис. 1.4. Пространственное изображение структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, выявляющее линейную координацию двух атомов кислорода, связанных с Cu(1), и слои атомов Cu(2).

В работе [25] этот вывод подтвержден на образцах состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$, однако характер распределения вакансий может зависеть от особенностей приготовления образцов.

Структуры фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x = 6$ и 7 позволили авторам работы [26] сделать определенные предположения о валентном состоянии меди, находящейся в различных кристаллографических позициях. Их

предположения основаны на том, что линейная координация ($KЧ = 2$) иона $Cu(1)$ при $x = 6$ типична для соединений Cu^{+1} [26, 27], тогда как Cu^{+1} , Cu^{+2} , Cu^{+3} могут иметь $KЧ = 4, 5$ и 6 . Средняя степень окисления меди при $x = 7$ составляет $2,33$ и $1,67$ при $x = 6$. Поскольку окружение атомов $Cu(2)$ при переходе от $x = 6$ к $x = 7$ остается относительно постоянным, а на элементарную ячейку приходится два таких атома, авторы [26] считают, что во всех составах в интервале $6 \leq x \leq 7$ степень окисления $Cu(2) = +2$. Это утверждение позволяет записать формулы крайних составов в виде $YBa_2Cu^{3+}Cu_2^{2+}O_7$ и $YBa_2Cu^{1+}Cu_2^{2+}O_6$, а промежуточных как $YBa_2Cu_{1-x}^{3+}Cu_x^{1+}Cu_2^{2+}O_{7-x}$. Таким образом, ионы Cu^{3+} входят в состав цепочек, вытянутых вдоль оси b , а ионы Cu^{2+} – в состав слоев. Это означает, что восстановление, происходящее при переходе от $x = 7$ к $x = 6$, сводится к восстановлению меди в позициях $Cu(1)$ из состояния Cu^{3+} в состояние Cu^{1+} .

Уже первые работы по изучению сверхпроводимости $YBa_2Cu_3O_x$ показали, что характер электрических и магнитных свойств, в том числе сама возможность перехода в сверхпроводящее состояние в решающей степени зависит от содержания кислорода. Об этом свидетельствовала критическая зависимость свойств от условий термообработки синтезированного материала: температуры и газовой среды обжига, скорости охлаждения, что сначала воспринимали как невоспроизводимость свойств материала. Однако контроль возможных измерений содержания кислорода показал, что именно этот фактор, зависящий от всех перечисленных технологических условий, является определяющим.

Изменение стехиометрии по кислороду приводит к чрезвычайно сильному изменению электрических свойств образцов. Так фаза состава $YBa_2Cu_3O_7$ является сверхпроводником, а фаза $YBa_2Cu_3O_6$ – полупроводником по данным [28].

Повышение температуры в условиях постоянства давления кислорода приводит к потере кислорода, увеличению числа кислородных вакансий в

базисной плоскости. В зависимости от величины стехиометрического индекса у кислорода могут реализоваться три ситуации [11, 29-36]:

1) $a < b \approx 1/3c$ - сверхпроводящая орторомбическая - I фаза (OI), в которой $x = 7,0 - (6,8 \div 6,75)$ и температура перехода в сверхпроводящее состояние ~ 90 K;

2) $a < b < 1/3c$ - орторомбическая - II фаза (OII), обладающая сверхпроводимостью с $T_c = 60 \div 40$ K и отвечающая значениям стехиометрического индекса у кислорода от 6,65 - 6,4 [11, 29-34];

3) $a = b < c/3$ - тетрагональная несверхпроводящая модификация, существующая в интервале составов: $6,0 < x < (6,25 \div 6,4)$ [11, 30-35].

Изменение массы образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при его нагревании в чистом кислороде показано на рис. 1.5. При высоких температурах это соединение начинает терять кислород, что сопровождается фазовым переходом из ромбической в тетрагональную модификацию при 686°C .

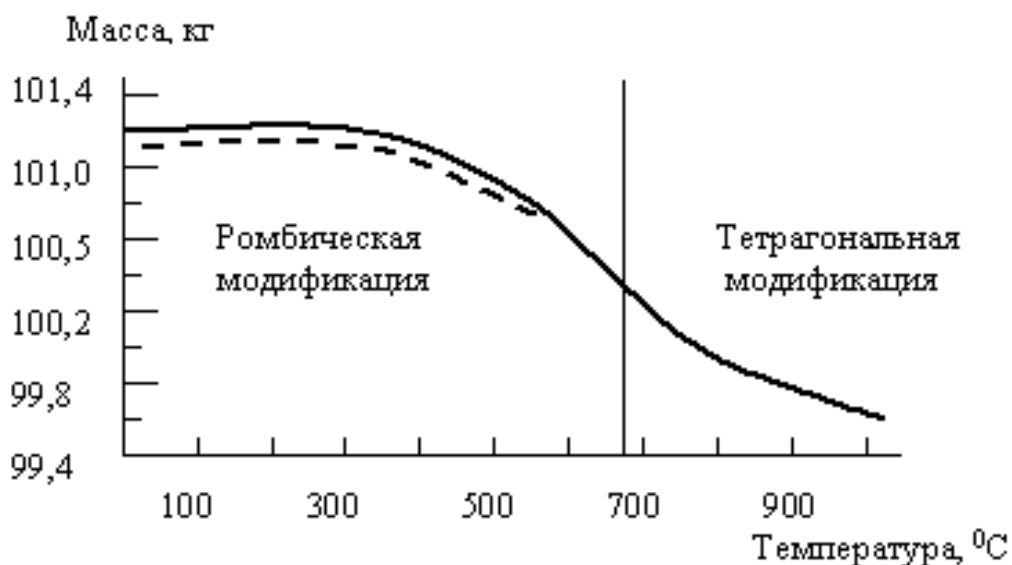


Рис. 1.5. Температурная зависимость массы образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в кислороде. Сплошная линия - потеря массы при нагреве со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$; штриховая линия - увеличение массы при охлаждении со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$; переход из ромбической в тетрагональную модификацию происходит при 686°C .

Переход из ромбической модификации в тетрагональную на воздухе происходит при более низкой температуре (610°C), чем в кислороде, но и в этом случае он осуществляется при той же кислородной стехиометрии образца.

На рис. 1.6 приведены изотермы содержания кислорода в купрате бария-иттрия по данным [36].

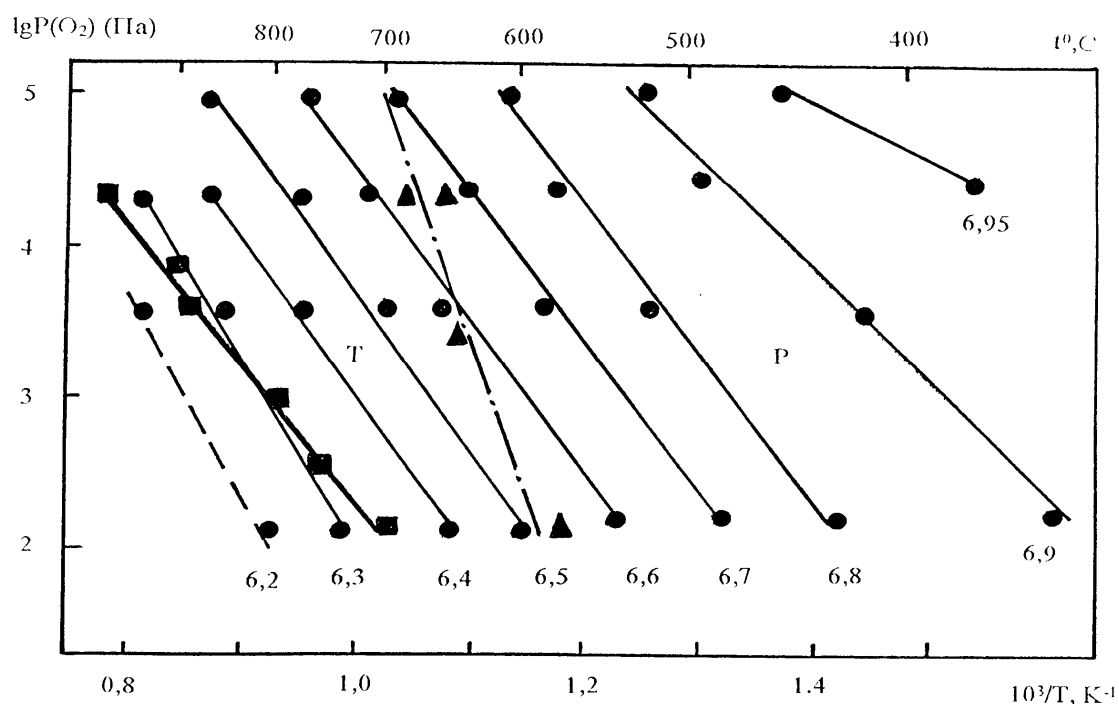


Рис. 1.6. $P(\text{O}_2) - T$ фазовая диаграмма $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [37].

Результаты большого числа работ по исследованию методами рентгенографического и нейтронографического анализов [11-41] кристаллических структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при разных δ и T в основных чертах согласуются между собой.

Содержание кислорода в кристаллической структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ зависит от ряда факторов: температуры, давления, среды и др. Наибольшее влияние оказывают температура и парциальное давление кислорода. Изменение содержания кислорода в структурном отношении в наибольшей степени проявляется в изменении окружения $\text{Cu}(1)$. Варьирование содержания кислорода очень сильно влияет на электрофизические свойства

ВТСП. На рис. 1.7 показаны зависимости удельного сопротивления при различных значениях параметра x .

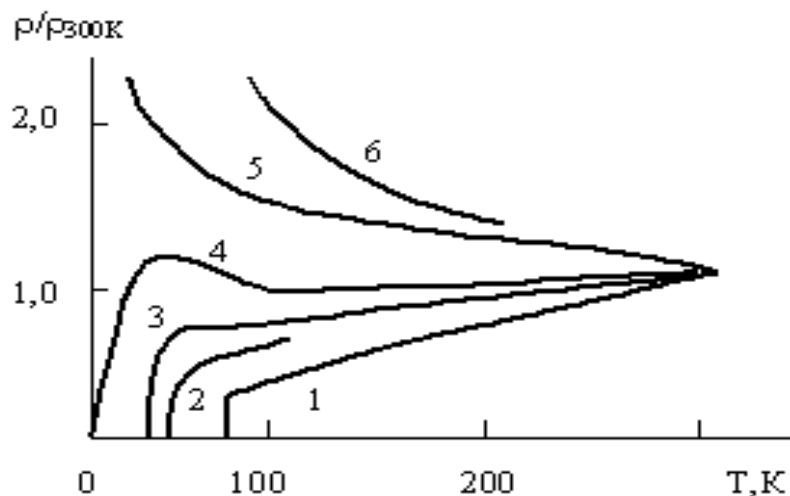


Рис. 1.7. Температурные зависимости относительного электрического сопротивления $YBa_2Cu_3O_x$ по данным [42]. Содержание кислорода, г-ат/моль: 1 – 6,93; 2 – 6,5; 3 – 6,44; 4 – 6,32; 5 – 6,25; 6 – 6,17.

Таким образом, характерными особенностями кристаллической структуры фаз $YBa_2Cu_3O_x$ являются ее производность от структуры перовскита, слоистое строение и наличие большого числа кислородных вакансий, степень заполнения которых оказывает значительное влияние как на структурные, так и на электрофизические свойства материалов.

Необходимой основой как для синтеза любых материалов, так и для их применения являются надежные и достаточно детальные фазовые диаграммы.

Исследованию фазовых равновесий в системе $Y-Ba-Cu-O$ посвящено значительное количество работ [43-49]. В этой системе обнаружено более тридцати фаз. Достоверность существования некоторых из них до сих пор вызывает сомнение. Сверхпроводящие свойства обнаружены у следующих соединений: $YBa_2Cu_3O_x$ (фаза 123), $YBa_2Cu_4O_{8-y}$ (фаза 124) и $Y_2Ba_4Cu_7O_z$ (фаза 247), образующих гомологический ряд вида $Y_2Ba_4Cu_{5+n}O_{12+n+x}$ ($n = 1, 2, 3$). Наибольший интерес по синтезу сверхпроводящих фаз представляет область составов, ограниченная фазами Y_2BaCuO_5 – $BaCuO_2$ – CuO – $Y_2Cu_2O_5$,

так как только фазы, попадающие в эту область, появляются при твердофазном синтезе керамики или выращивании кристаллов сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

На рис. 1.8 на треугольнике составов показаны фазы, обнаруженные в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ [38-41, 43, 46, 47, 50]. Триангуляция, соответствующая температуре 950°C , построена по данным [39], уточненным с использованием результатов [41-43]. Штриховыми линиями показаны границы полей устойчивости, соответствующие более низким или более высоким температурам. Для фаз, не включенных в триангуляцию, области термодинамической устойчивости неизвестны.

Кроме фаз, показанных на рис. 1.8, в этой системе обнаружены также тройные оксиды $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14-y}$ [43] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-y}$ [51]. Они представляют собой слоистые структуры, связанные со структурой 123.

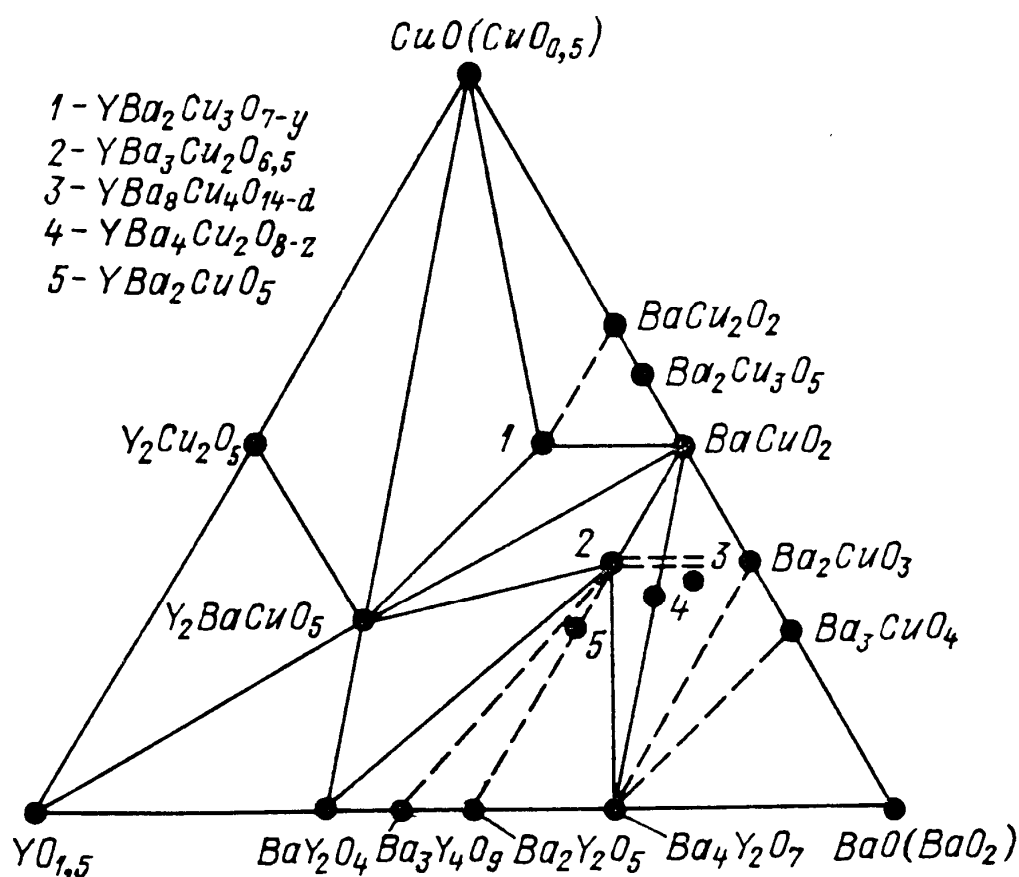


Рис. 1.8. Фазовый треугольник системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ при 950°C [38-41, 43, 46, 47, 50].

Возможно, что за указанные твердые растворы принимается ряд фаз вида $Y_nBa_8Cu_4O_x$ ($n = 0, 1, 2, 4$), который образуют Ba_2CuO_3 и соединения $YBa_8Cu_4O_{14-d}$, $YBa_4Cu_2O_{8-z}$ и YBa_2CuO_5 , обозначенные на рис. 1.8 номерами 3, 4, 5 соответственно.

Наибольший интерес представляет сверхпроводниковая фаза $YBa_2Cu_3O_x$ (фаза 123). Кристаллы этого соединения окрашены в интенсивно черный цвет.

Авторами [44] для орторомбической фазы состава $YBa_2Cu_3O_{6,98}$ были определены параметры элементарной ячейки: $a = 3,826 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $b = 3,897 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c = 11,690 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Для тетрагональной фазы состава $YBa_2Cu_3O_{6,25}$ $a = 3,866 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $c = 11,776 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Кроме фазы 123 наиболее легко среди тройных оксидов образуется фаза Y_2BaCuO_5 (фаза 211). Это соединение сопутствует высокотемпературному сверхпроводнику $YBa_2Cu_3O_x$ при его синтезе и является основным продуктом его разложения. Кристаллы этого оксида имеют интенсивную зеленую окраску, что дало ему широко распространенное название “зеленая фаза”. К.Мишель и Б.Раво [52] отмечают принадлежность фазы 211 к ромбической сингонии пр.гр. R_{bnm} с параметрами $a = 7,132(2) \text{ \AA}$; $b = 12,181(2) \text{ \AA}$; $c = 5,568(2) \text{ \AA}$.

В таблице 1.1 приведены температурные границы устойчивости некоторых фаз и реакции, соответствующие этим границам.

Следует отметить, что температуры инконгруэнтного плавления $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ на воздухе (T_n), приводимые разными авторами, лежат в интервале от 935°C [58] до 1050°C [59]. Авторами [60] проведено исследование перитектического превращения $YBa_2Cu_3O_{6+\delta} \leftrightarrow Y_2BaCuO_5 + L$ и найдено значение температуры перитектики $T_p = 993^\circ\text{C}$.

Таблица 1.1

**Температурные интервалы устойчивости фаз
в системе Y–Ba–Cu–O (на воздухе)**

Фаза	Нижняя граница устойчивости, °C	Верхняя граница устойчивости, °C	Источник
Y ₂ O ₃	–	2410 (плав.)	[53]
BaO	800 → BaO ₂ (плавление при 450°C)	1923 (плав.)	[53, 55]
CuO	–	1000-1070 → Cu ₂ O	[56]
Cu ₂ O	1070 → CuO	1230 (плав.)	[56]
BaCuO ₂	–	1020 → BaO + L	[56]
BaCu ₂ O ₂	900 → CuO+BaCuO ₂	?	[57]
Ba ₂ CuO ₃	–	850 → BaO + BaCuO ₂	[57]
Ba ₃ CuO ₄	–	850 → BaO + BaCuO ₂	[57]
Y ₂ Cu ₂ O ₅	–	1180 → Y ₂ O ₃ + L	[56]
BaY ₂ O ₄	850 → Y ₂ O ₃ +Ba ₂ Y ₂ O ₅	1400 → Y ₂ O ₃ + Ba ₃ Y ₄ O ₉	[54]
Ba ₃ Y ₄ O ₉	977 → Ba ₄ Y ₂ O ₇ +BaY ₂ O ₄	1160 (плав.)	[54]
Ba ₂ Y ₂ O ₅	–	952 → Ba ₄ Y ₂ O ₇ + BaY ₂ O ₄	[54]
Ba ₄ Y ₂ O ₇	920 → BaO+Ba ₂ Y ₂ O ₅	1150 → BaO + Ba ₃ Y ₄ O ₉	[54]
Y ₂ BaCuO ₅	–	1290 → Y ₂ O ₃ + L	[56]
Yba ₂ Cu ₃ O _{6+δ}	–	990 → Y ₂ BaCuO ₅ + L	[58]

Авторами работы [61] была исследована диаграмма состояния системы YO_{1,5} – CuO – BaO при 900°C на воздухе. Наряду с известными фазами YBa₂Cu₃O_x и Y₂BaCuO₅ найдена только одна фаза постоянного катионного состава – YBa₆Cu₃O_x. Она характеризуется тетрагональной структурой ($a = 5,793 \text{ \AA}$; $c = 8,053 \text{ \AA}$), широкой областью гомогенности по кислороду ($9,0 \leq x \leq 11,0$) и точкой плавления 1130°C. Для 900°C имеются весьма противоречивые данные [61-64]. Между тем, температура 900°C часто бывает предпочтительна при синтезе как ВТСП YBa₂Cu₃O_{6+δ}, так и других фаз этой системы, поэтому, по мнению авторов [61] диаграмма при 900°C столь же необходима, как и при 950°C.

Получение образцов при 900°C по сравнению с 950°C, с одной стороны, позволяет избежать появления жидкой фазы и, возможно, снижает

летучесть компонентов, тем самым стабилизируя исходный состав по катионам. С другой стороны, оно требует значительного увеличения времени, необходимого для достижения равновесия. Диаграмма фазовых равновесий системы Y–Ba–Cu–O при 900°C на воздухе приведена на рис. 1.9.

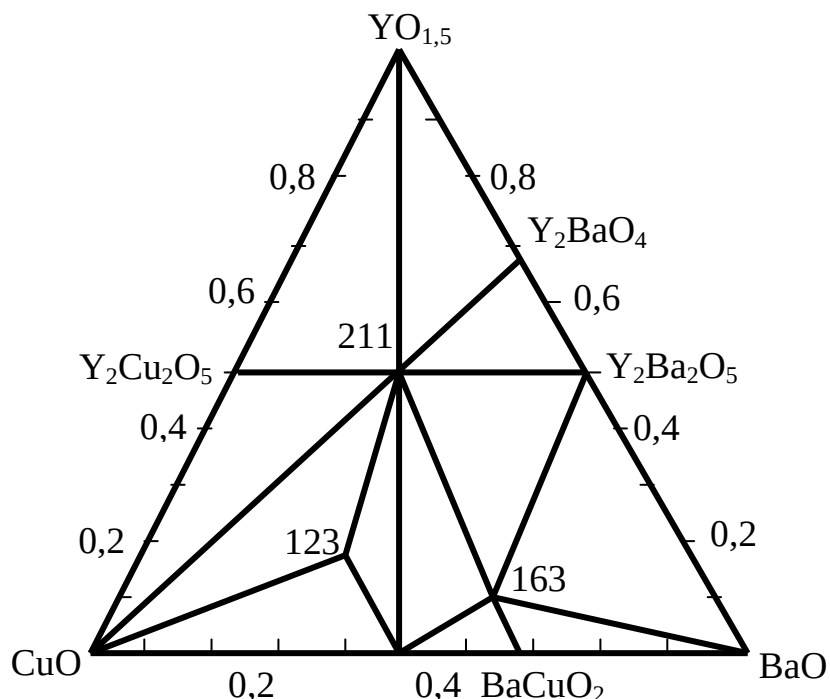


Рис. 1.9. Изотермический разрез диаграммы состояния систем $\text{YO}_{1,5}$ – BaO – CuO при 900°C на воздухе.

В квазибинарных системах в качестве стабильных фаз постоянного состава найдены Y_2BaO_4 , $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Существование фаз $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ и $\text{Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ при 900°C не подтвердилось. Как и в работах [56, 57] выявлены области равновесий с участием фаз Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, CuO, Y_2BaO_4 , Y_2BaCuO_5 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Соединение Ba_2CuO_3 было обнаружено в соответствующих областях диаграммы в смеси с другими фазами, но в чистом виде получить его не удалось: в качестве дополнительных фаз всегда наблюдались BaCuO_2 и BaCO_3 . Отличие диаграммы при 900°C от диаграммы при 950°C состоит в том, что при 950°C вместо соединения $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ присутствует соединение $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$.

Многообразие протекающих фазовых реакций демонстрирует приведенная на рис. 1.10 поверхность ликвидуса для треугольника составов $Y_2BaCuO_5 - BaCuO_2 - CuO - Y_2Cu_2O_5$ на воздухе [65]. Стрелки на кривых указывают направление понижения температуры плавления. Одиночные стрелки означают конгруэнтные, а двойные стрелки - инконгруэнтные пути кристаллизации. Поля первичной кристаллизации индивидуальных фаз выделены различными типами штриховки, а реакции, соответствующие неинвариантным точкам на рис. 1.10, приведены в таблице 1.2.

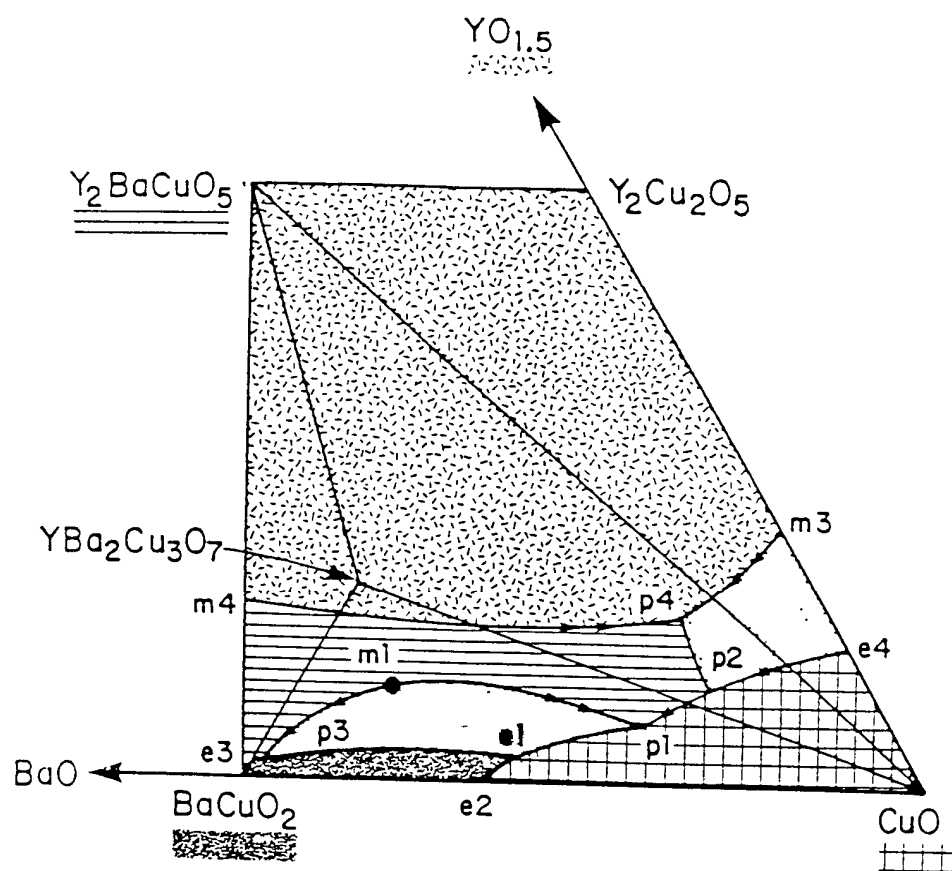


Рис. 1.10. Проекция поверхности ликвидуса в области составов $Y_2BaCuO_5 - BaCuO_2 - CuO - Y_2Cu_2O_5$ по [65].

Таблица 1.2

**Температуры основных невариантных превращений в системе
Y₂BaCuO₅ – BaCuO₂ – CuO на воздухе (по данным [65])**

Нонвариантная точка	Температура °C	Превращение
<i>e</i> ₁	890	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} + BaCuO ₂ + CuO → L ₁
<i>e</i> ₂	920	BaCuO ₂ + CuO → L ₂
<i>p</i> ₁	940	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} + CuO → Y ₂ BaCuO ₅ + L ₃
<i>p</i> ₂	975	Y ₂ BaCuO ₅ + CuO → Y ₂ Cu ₂ O ₅ + L ₄
<i>e</i> ₃	1000	Y ₂ BaCuO ₅ + BaCuO ₂ → L ₅
<i>p</i> ₃	1000	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} + BaCuO ₂ → Y ₂ BaCuO ₅ + L ₆
<i>m</i> ₁	1015	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} → Y ₂ BaCuO ₅ + L ₇
<i>m</i> ₂	1015	BaCuO ₂ → L ₈
	1026	2CuO → Cu ₂ O + 1/2 O ₂
<i>e</i> ₄	1110	Y ₂ Cu ₂ O ₅ + Cu ₂ O → L ₉
<i>m</i> ₃	1122	Y ₂ Cu ₂ O ₅ → Y ₂ O ₃ + L ₁₀
<i>m</i> ₄	1270	Y ₂ Cu ₂ O ₅ → Y ₂ O ₃ + L ₁₁

Примечание: L - расплав; *e* - эвтектика; *p* - перитектика; *m* - плавление.

Согласно [66-68] понижение парциального давления кислорода приводит к уменьшению числа фаз на фазовой диаграмме. Авторы [66] исследовали фазовые соотношения в системе Y₂BaCuO₅–BaCuO₂–CuO вблизи состава YBa₂Cu₃O_{6+δ} при низких значениях P(O₂).

Использование метода ЭДС ячейки с твердым электролитом позволило обнаружить девять последовательных инвариантных реакций вблизи состава YBa₂Cu₃O_{6+x} при 850⁰C. Эти реакции и соответствующие им равновесные значения P(O₂) приведены в таблице 1.3.

Повышение давления кислорода приводит к повышению температуры разложения YBa₂Cu₃O_{6+δ}. При давлении 10⁵ Па T_п увеличивается до 1040-1050°C согласно [62, 69]. Д. Карпински с соавторами [70] исследовали поведение образца состава YBa₂Cu₃O_{6+δ} при различных температурах и давлениях до 2,8·10⁸ Па. При этом было установлено, что помимо возрастания T_п (1120°C при 2,2·10⁸ Па) увеличение давления кислорода

приводит к значительному повышению температуры полиморфного перехода из ромбической модификации в тетрагональную.

Таблица 1.3

Значения равновесного давления кислорода для невариантных точек вблизи состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при 850°C [35]

№	P_{O_2} , Па	Реакции
1	560	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x} + \text{BaCuO}_2 + \text{CuO} \rightarrow \text{L} + \text{O}_2$
2	410	$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$
3*	300	$\text{BaCuO}_2 + \text{L} \rightarrow \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
4*	300	$\text{BaCuO}_2 + \text{L} \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} + \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
5	270	$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{BaCuO}_2 \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} + \text{QB}^{**} + \text{O}_2$
6	150	$\text{L} \rightarrow \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} + \text{O}_2$
7	100	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
8	70	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} + \text{BaCuO}_2 \rightarrow \text{QB} + \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
9	40	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta} \rightarrow \text{QB} + \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{BaCu}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

*) Реакции 3, 4 проходят при практически одинаковом значении $P(\text{O}_2)$ и экспериментально неразличимы.

**) QB означает четвертную, обогащенную барием фазу, состав которой лежит между $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$, $\text{YBa}_8\text{Cu}_4\text{O}_7$, $\text{Y}_3\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{O}_q$ и $\text{YBa}_5\text{Cu}_2\text{O}_p$.

В результате при давлениях кислорода выше $2,2 \cdot 10^8 - 2,4 \cdot 10^8$ Па существует только ромбическая модификация $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

1.2. Сведения по кинетике реакций синтеза купрата бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Изучение кинетики реакций с участием твердых веществ – важный аспект химии твердого тела. Чтобы синтезировать новые твердые материалы с нужными структурой и свойствами необходимо установить факторы, определяющие реакционную способность твердого тела.

Твердофазные реакции коренным образом отличаются от реакций в гомогенной жидкой или газовой средах; в то время как реакции в жидком или газообразном состоянии зависят прежде всего от концентрации

участвующих химических форм, твердофазные реакции в большей степени зависят от расположения частиц в кристаллах. Эти частицы зафиксированы в определенных позициях кристалла, что вводит новую размерность в реакционной способности твердого состояния, не существующую в других состояниях материи. Т.е. химическая реакционная способность более часто определяется кристаллической структурой и структурой дефектов твердых тел, чем истинной химической реакционной способностью составляющих элементов.

Твердофазные реакции могут включать одну или более таких элементарных (скорость определяющих) стадий: адсорбция (и десорбция) газовых частиц на твердой поверхности; образование зародышей новой фазы и явление переноса в твердом теле. Существуют и внешние факторы, такие как температура, окружающая атмосфера, облучение и т.д., влияющие на реакционную способность.

Модели зародышеобразования для взаимодействия в смесях твердых веществ пригодны в том случае, если лимитирующей стадией является образование зародышей продукта реакции на поверхности раздела реагентов или их последующий рост. В работе [71] отмечается, что такой механизм возможен, в частности, в случае частичной растворимости продукта реакции в одном из реагентов. Для формального кинетического описания реакций, лимитируемых зародышеобразованием, применяют чаще всего уравнение Колмогорова-Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

выведенного Ерофеевым из «обобщенного» кинетического уравнения:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\int_0^{\tau} p d\tau\right),$$

где p – плотность вероятности реагирования [72];

k – параметр, имеющий смысл константы скорости;

n – число последовательных стадий, необходимых для образования устойчивых зародышей, увеличенное на некоторое постоянное число,

зависящее от их формы (3 – для сферических, 2 – для цилиндрических, 1 – для двумерных зародышей).

Когда диффузия через слой продукта реакции протекает настолько быстро, что на границе раздела фаз не успевает установиться локальное термодинамическое равновесие, скорость твердофазной реакции контролируется химическим взаимодействием на поверхности раздела. Условия для реализации такого механизма создаются, например, если продукт реакции не образует плотного слоя [73].

В общем случае скорость лимитируемой собственно химическим взаимодействием гетерогенной реакции может быть выражена уравнением:

$$d\alpha/d\tau = kC_A^{n(A)} \cdot C_B^{n(B)}.$$

где C_A и C_B – концентрации соответственно А и В [72].

Поскольку поверхность раздела фаз $F \sim (1-\alpha)^{2/3}$, то для реакции нулевого порядка:

$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha)^{2/3},$$

для реакции первого порядка:

$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha)^{5/3}$$

и т.д. В работе [73] приводится обобщенное кинетическое уравнение в интегральной форме (n – порядок лимитирующей реакции):

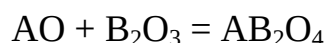
$$1/(n-1) \cdot [1/(1-\alpha)^{n-1} - 1] = k\tau.$$

Реакции в твердой фазе имеют одну особенность: продукт реакции разделяет исходные реагирующие вещества (реагенты) так, что дальнейшее протекание реакции может определяться диффузией реагентов через слой продукта. Поэтому кинетика таких реакций в значительной мере определяется транспортными свойствами их продуктов.

Два твердых вещества могут реагировать исключительно в пределах твердой фазы, образуя твердые продукты. Ч.Н.Р.Рао и Дж. Гопалакришнан [74] разделяют реакции этого типа на два класса: реакции присоединения и реакции обмена. Общий механизм реакции твердое-твердое состоит из начального образования одного или более твердых продуктов, которые разделяют реагенты в пространственном отношении. Последующая реакция требует массопереноса сквозь слои продукта. Если, по крайней мере, один из реагентов присутствует в форме монокристалла, а другой – в форме спрессованных гранул, кинетика реакции подчиняется параболическому закону [74-77].

Реакции твердое-твердое, как правило, экзотермичны, а движущей силой реакции является разность между свободными энергиями продуктов и реагентов. Механизм большинства твердофазных химических реакций обязательно включает стадии, в которых непосредственно участвуют ионы и электроны.

Простейшими случаями реакций присоединения являются реакции между ионными оксидами АО и В₂О₃ с образованием шпинелей АВ₂О₄. В процессе синтеза сложного оксида по реакции



всегда присутствуют два важнейших признака электрохимического акта: пространственное разделение реагентов и протекание реакций синтеза в результате переноса и взаимодействия заряженных частиц (ионов и электронов) [74]. В литературе описано несколько выполненных исследований этих реакций с монокристаллами [76-79]. Для описания механизма практически все авторы исходят из представления теории Вагнера, включающей встречную диффузию катионов сквозь слой продукта.

Механизм встречной диффузии катионов по Вагнеру при образовании шпинели показан на рис. 1.11; на этом рисунке приведены и другие возможные механизмы.

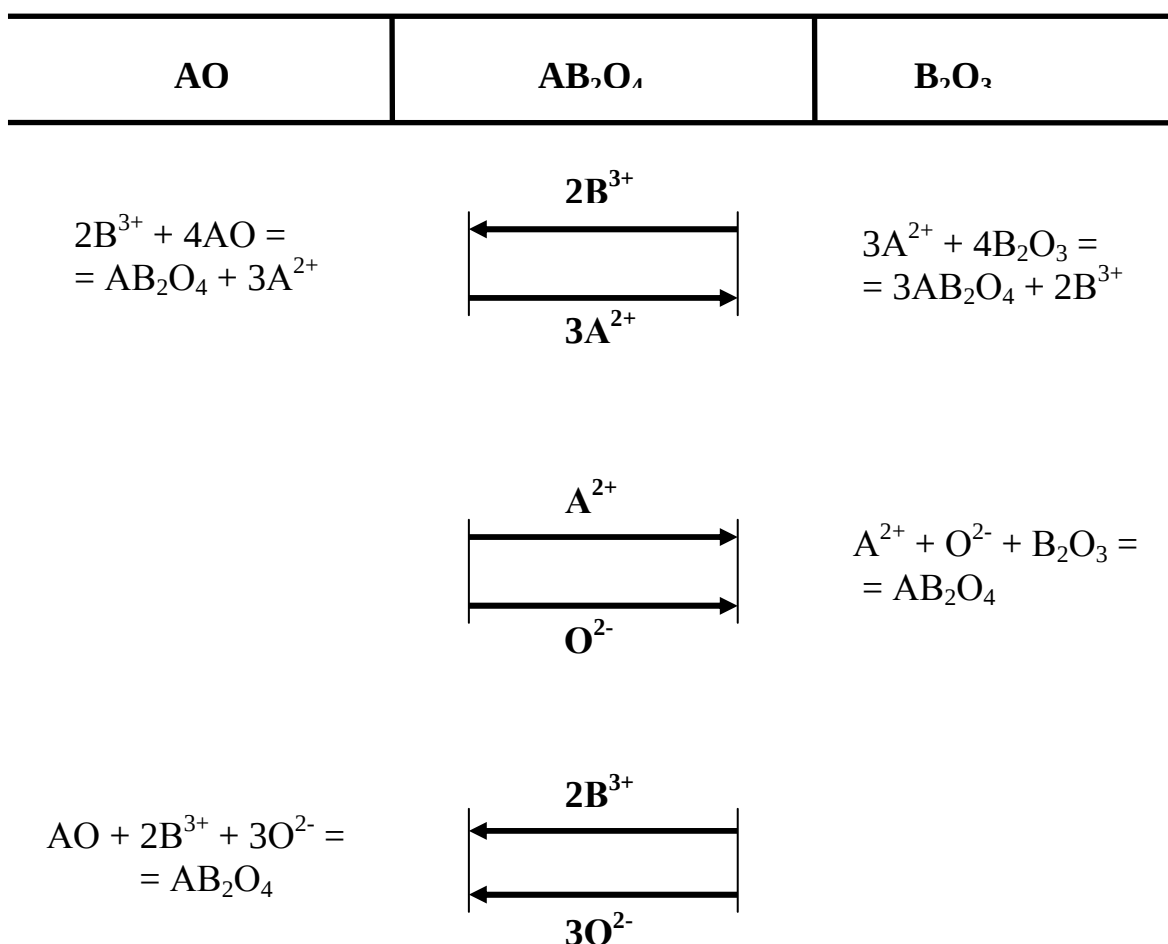


Рис. 1.11. Механизмы реакций образования шпинели AB₂O₄ при твердофазном взаимодействии между АО и В₂О₃ [74].

Авторы работы [74] группируют различные механизмы в два класса : (I) механизмы, включающие перенос ионов только через слой продукта, и (II) механизмы, в которых кроме переноса катионов через слои продукта, существует и перенос кислорода через газовую фазу.

При образовании оксидных шпинелей реакция на межфазной границе АО/AB₂O₄ (рис. 1.11), по существу, заключается в гомогенной перегруппировке катионов в окта- и тетраэдрических позициях кубической плотноупакованной решетки кислорода, так как анионная подрешетка, по существу, остается той же самой и в структуре типа АО и в структуре шпинели.

Кинетика роста шпинели обычно следует параболическому закону скорости, если толщина слоя продукта Δx превышает 1мкм. Можно понять такую параболическую зависимость, если предположить, что по ширине слоя продукта существует градиент активностей компонентов.

Константа скорости для параболического закона также рассчитывается, если известны коэффициенты самодиффузии катионов через шпинель и свободная энергия Гиббса образования продукта. Такой расчет предполагает поддержание определенных условий реакции, но согласие с экспериментом достаточно хорошее [74, 76, 79].

В.Н.Чеботин [80], рассматривая синтез гипотетического сложного оксида по реакции



провел анализ переноса ионов и электронов при реакционной диффузии, приводящей к твердофазному синтезу тройных соединений в электрическом поле. Исходя из уравнения Вагнера

$$J_i = - (N_i D_i / kT) (\nabla \mu_i^{q(i)} + q_i \nabla \phi),$$

где J_i - одномерный поток частиц сорта i ;

q_i - величина заряда;

D_i - коэффициент хаотической диффузии ионов сорта i ;

N_i - объемная концентрация атомов сорта i ;

$\nabla \phi$ - градиент электростатического потенциала;

$\nabla \mu_i$ - градиент химического потенциала атома сорта i ,

рассматривая предельный случай, связанный с достаточно малыми значениями толщины слоя продукта твердофазной реакции [81] было получено уравнение параболического закона Таммана

$$L^2 = K_p t$$

с параболической константой

$$K_p = \{2aD/(RT)\} \Delta\mu_{\text{BO}_n} \quad (1.2)$$

где D – коэффициент диффузии частиц, лимитирующих скорость реакции;

a – коэффициент, зависящий от стехиометрии и соотношения плотностей фаз.

Был сделан вывод о том, что при твердофазном синтезе тройных соединений в указанном выше приближении, количество продукта растет по параболическому закону независимо от природы ионов, лимитирующих массоперенос через слой продукта.

Так как продукт твердофазного синтеза при параболическом законе роста контролируется диффузией, то переход ионов А, В и О через разделяющие поверхности (рис. 1.11) происходит без затруднений, так что пограничные слои продукта реакции твердофазного синтеза (при $x = 0$ и $x = L$) находятся в термодинамическом равновесии с фазами AO_m и BO_n :

$$\mu_{\text{AO}_m}(L) = \mu_{\text{AO}_m}(\text{AO}_m); \quad \mu_{\text{BO}_n}(0) = \mu_{\text{BO}_n}(\text{BO}_n) \quad (1.3)$$

Энергия Гиббса $\Delta G_{\text{ABO}_{m+n}}$ реакции (2.1) определяется соотношением:

$$\Delta G_{\text{ABO}_{m+n}}(L) = \mu_{\text{ABO}_{m+n}} - \mu_{\text{AO}_m}(\text{AO}_m) - \mu_{\text{BO}_n}(\text{BO}_n) \quad (1.4)$$

В этом уравнении первое слагаемое означает химический потенциал соединения ABO_{m+n} , а два последних – химические потенциалы его компонентов в фазах AO_m и BO_n . В фазе чистого соединения ABO_{m+n} его химический потенциал постоянен по всей толщине. Поэтому в силу свойства аддитивности для него можно записать:

$$\mu_{\text{ABO}_{m+n}} = \mu_{\text{AO}_m}(0) + \mu_{\text{BO}_n}(0) = \mu_{\text{AO}_m}(L) + \mu_{\text{BO}_n}(L)$$

Подставляя эти соотношения в (1.4), учитывая (1.3), можно переписать уравнение (1.2) в виде:

$$K_p = \{2aD/(RT)\} \Delta G \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) позволяет рассчитывать константы скоростей твердофазного синтеза по известным значениям энергий образования ΔG и коэффициентам диффузии D_i подвижных компонентов.

Реакции обмена или двойного разложения, в которых два твердых вещества реагируют, образуя два разных продукта, более сложны и осознаны менее полно. Предложены два лимитирующих механизма [74-81]. Оба механизма допускают, что катионы (ионы меньшего размера) более подвижны, чем анионы. В первом из них предполагается, что реагенты AX и BY разделены продуктами BX и AY, образующими между ними прилежащие когерентные слои. Для развития реакции требуется перенос ионов А и В через слои продукта. Вагнер установил, что многие обменные реакции между твердыми веществами довольно быстры и не могут быть объяснены с точки зрения механизма Иоста, в котором необходима подвижность катионов сквозь оба продукта. Вагнер предложил механизм с замкнутым ионным циклом, в котором ионы должны двигаться через свои собственные продукты. В этом механизме также не требуется, чтобы продукты образовались в виде смежных слоев; вместо этого они образуют мозаичную структуру, облегчающую одновременную диффузию катионов через их продукты.

На начальных этапах процесса, когда толщина продукта достаточно мала, основными лимитирующими стадиями являются гетерогенные реакции, происходящие на границах фаз. В этом случае условия на межфазных поверхностях могут существенно отличаться от равновесных, и изложенная выше теория должна быть соответствующим образом модифицирована с учетом кинетики перехода частиц из одной фазы в другую.

Авторами работы [76] при помощи дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и метода контактирующих диффузионных пар

изучен процесс образования твердых растворов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{6+\delta}$ на воздухе в интервале температур 1113–1243 К. В результате диффузионных исследований было установлено, что образование продукта - фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ или твердых растворов на ее основе - происходит только на таблетке зеленой фазы типа Y_2BaCuO_5 . Сделан вывод о том, что исследованные твердофазные взаимодействия протекают за счет односторонней диффузии ионов щелочноземельных элементов Ba^{2+} и ионов Cu^{2+} и сопряженной с ней диффузии ионов кислорода или электронов из фаз типа BaCuO_2 , $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ через слой продукта к реакционной поверхности зеленой фазы.

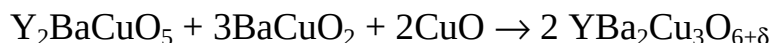
Фазовый состав реакционной порошкообразной смеси $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ в ходе изотермических отжигов по данным работы [76] приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Фазовый состав реакционной смеси $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 - \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$

	Фазовый состав
После однократного нагрева до 1273К со скоростью нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 , CuO
После изотермических отжигов	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 , CuO

Как видно, в смеси присутствуют только исходные реагенты и продукты реакции - фазы типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, что свидетельствует об образовании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в смеси (I) в одну стадию по реакции



Авторы работы [76] рассчитали константы скорости реакции образования $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{6+\delta}$ и установили, что лучше всего кинетика образования данного соединения описывается уравнением Яндера

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt,$$

где α - степень превращения в ходе реакции.

Значения констант уравнения Яндера для различных температур приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Константа уравнения Яндера k , предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E реакции образования $YBaSrCu_3O_{7-\delta}$ из $Y_2Ba_{0.5}Sr_{0.5}CuO_5$ и $Ba_{1.5}Sr_{1.5}Cu_5O_8$

T, K	$k \cdot 10^3, \text{ч}^{-1}$	$A, \text{ч}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
1113	$1,55 \pm 0.02$	$1,2 \cdot 10^2$	105 ± 24
1123	$1,83 \pm 0.19$	$1,2 \cdot 10^2$	105 ± 24
1143	$2,11 \pm 0.35$	$1,2 \cdot 10^2$	105 ± 24
1163	$39,1 \pm 0.9$	$1,1 \cdot 10^3$	100 ± 40
1183	$41,4 \pm 1.6$	$1,1 \cdot 10^3$	100 ± 40
1203	$55,2 \pm 1.9$	$1,1 \cdot 10^3$	100 ± 40

Авторы работы [79] исследовали кинетику бинарных твердофазных реакций и экспериментальные данные, полученные методом контактных диффузионных отжигов (КДО), обрабатывали по уравнению:

$$\delta^m = K\tau, \quad (1.7)$$

где δ - толщина слоя продукта, см при $T = \text{const}$ ко времени τ , с;

m - постоянная, являющаяся функцией взаимодействия (для одностадийных процессов при $m = 1$ характерен кинетический режим, а при $m = 2$ - диффузионный);

K - коэффициент пропорциональности.

Для многостадийных процессов параметры уравнения (1.7) носят более формальный характер. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.6.

В работе [79] представлен ход кинетических кривых для диффузионной пары I (табл. 1.6, рис.1.12).

Таблица 1.6

**Условия изотермических отжигов и кинетические параметры реакций
в системе $Y_2O_3 - BaO - CuO$**

Система	Состав слоя продукта	T, K	m	K	Режим
Y_2O_3-CuO (I)	$Y_2Cu_2O_5$	1173	$0,9 \pm 0,1$	$7,6 \cdot 10^{-9} \text{ см/с}$	Квазикинетический
		1223	$2,5 \pm 0,1$	$3,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$	Диффузионный
		1283	$1,6 \pm 0,1$	$1,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$	Диффузионный
$BaCO_3-CuO$ (II)	$BaCuO_2$	1103	$1,1 \pm 0,1$	$9,8 \cdot 10^{-9} \text{ см/с}$	Кинетический
		1123	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \cdot 10^{-8} \text{ см/с}$	Кинетический
$Y_2O_3-BaCuO_2$ (III)	Y_2BaCuO_5	1173	$1,0 \pm 0,1$	$6,2 \cdot 10^{-9} \text{ см/с}$	Квазикинетический
		1213	$2,0 \pm 0,2$	$2,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$	Диффузионный
$[Y_2BaCuO_5 + 2CuO]-BaCuO_2$	$YBa_2Cu_3O_x$	1183	$1,7 \pm 0,2$	$2,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$	Диффузионный

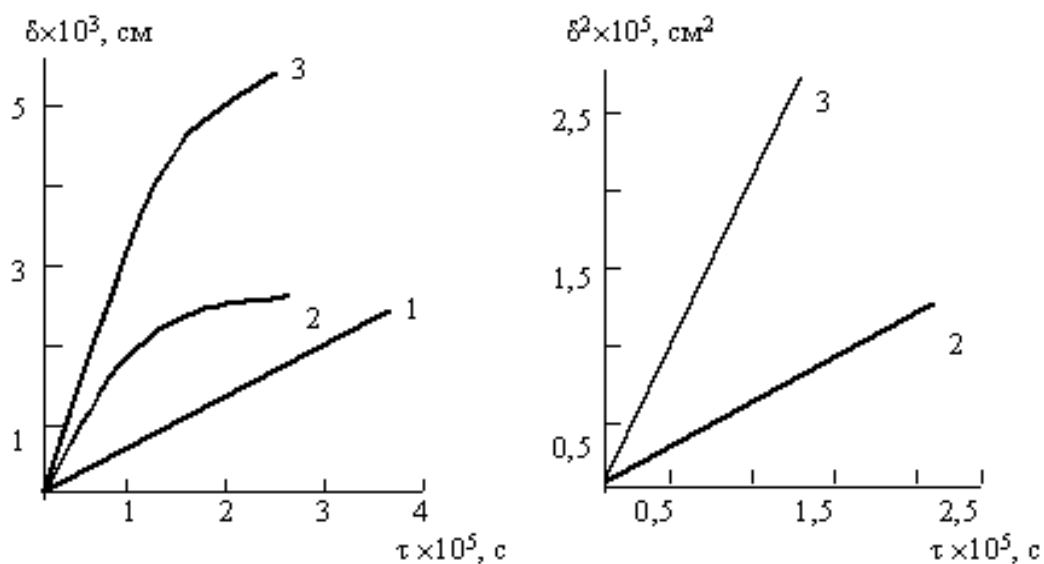
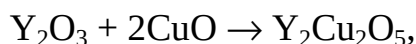


Рис. 1.12. Кинетические кривые для системы Y_2O_3-CuO (диффузионная пара I) при различных температурах отжига: 1– 1173; 2 – 1223; 3 – 1283 К.

Из рис.1.12 видно, что высокотемпературные кривые удовлетворительно линеаризуются в координатах $\delta^2 - \tau$.

Результаты исследования кинетики частных взаимодействий позволили авторам работы [79] сделать выводы об относительном вкладе каждого отдельного процесса в общую картину твердофазного синтеза ИБК и утверждать, что выше 1123 К происходит преимущественно образование купрата иттрия как промежуточного продукта:



а при дальнейшем повышении температуры выше 1173 К начинается образование $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по реакции:



1.3. Диффузионная подвижность в сложных оксидах системы Y – Ba – Cu – O.

Химическая диффузия играет чрезвычайно важную, а во многих случаях и решающую роль в реальных процессах, сопровождающихся твердофазными химическими реакциями. К таким процессам прежде всего относятся образование сложных соединений из более простых (твердофазный синтез материалов), разложение сложных соединений на более простые, перенос вещества и электрических зарядов в элементах систем управления и энергетических установок и т.д. Во многих из этих процессов химическая диффузия протекает не только под действием градиента концентраций, но и электрического поля, а в ряде случаев и температурного. В результате вопросы о механизме и кинетике химической диффузии вырастают в фундаментальную проблему, занимающую видное место в современной химии твердого тела.

Изучение диффузии в твердых телах определяется многими причинами. Во-первых, знание диффузии существенно для понимания изменений, происходящих в твердых телах при высоких температурах.

Процессы диффузии во многом определяют кинетику процесса выделения, окисления, отжига и т.д. Во-вторых, изучение диффузии является ценным источником сведений о движении атомов в твердых телах и наиболее распространенным способом экспериментального изучения точечных дефектов.

Интенсивность диффузионных процессов в твердых телах определяется коэффициентами диффузии атомов или ионов.

Высокая концентрация кислородных вакансий в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ обуславливает высокую подвижность кислорода и широкие возможности изменения их анионной нестехиометрии от $x = 6$ до $x = 7$ без нарушения однофазности системы [82-85]. Поскольку кислородная нестехиометрия определяет в значительной мере электрофизические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, то проблемы состояния и подвижности кислорода в ВТСП материалах являются достаточно актуальными. В настоящее время в литературе имеется достаточно большое количество работ по измерению коэффициентов химической диффузии (в поле градиента концентрации) [28, 86-100] и самодиффузии [99, 101-107] кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. При этом в основном использовали следующие экспериментальные методики: термогравиметрия [87-92], измерения электросопротивления [93, 98], волюмометрия [86, 94-96], электрохимические измерения [97-100], различные методы изотопного анализа [101-105].

Многие измерения проводили в изотермическом режиме, при этом общая схема эксперимента заключалась в следующем: образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ выводили из состояния равновесия путем резкого изменения температуры или парциального давления кислорода, после чего изучали кинетику релаксационных процессов (установления нового равновесия). Из полученных временных зависимостей $z = f(t)$, где z - измеряемый параметр, на основе различных корреляций между z и концентрацией кислорода в образце определяли коэффициенты диффузии с помощью уравнений Фика.

Первый и второй законы Фика в общем виде могут быть записаны соответственно как:

$$j = -D \cdot \nabla c \quad (1.8)$$

$$dc/dt = \nabla \cdot (D \nabla c), \quad (1.9)$$

где j - поток диффундирующих частиц через единицу поверхности;
 c - концентрация диффундирующих частиц на этой поверхности;
 ∇ - оператор «набла» (градиент);
 t - время;
 D - коэффициент диффузии.

В одномерном случае и при условии независимости коэффициента диффузии от концентрации, второй закон Фика (1.9) записывается в упрощенном виде:

$$dc/dt = D d^2c/dx^2 \quad (1.10)$$

Данное уравнение может быть решено в явном виде при граничных условиях, достаточно близких к экспериментальным. Два наиболее часто используемые решения выражены уравнениями (1.11) и (1.12) соответственно для описания диффузии в сфере радиусом r и пластине толщиной h [108]:

$$\frac{\bar{c} - c_{\kappa}}{c_0 - c_{\kappa}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right] \quad (1.11)$$

$$\frac{\bar{c} - c_{\kappa}}{c_0 - c_{\kappa}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2} \right] \quad (1.12)$$

где $\bar{c}$ - усредненная по объему концентрация растворенного вещества в момент времени t ;

$c_0 = c$ ($0 \leq x \leq a$, $t = 0$) - начальная концентрация ($a = r$ и $a = h$ для уравнений (1.11) и (1.12) соответственно);

c_k - граничная, равновесная концентрация [$c_k = c$ ($x = r$, $t \geq 0$) для случая сферы и $c_k = c$ ($x = h$, $t \geq 0$) для случая пластины].

Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается аррениусовским уравнением :

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT), \quad (1.13)$$

где E_a - энергия активации диффузии;

R - постоянная Больцмана;

T - абсолютная температура;

D_0 - предэкспоненциальный множитель: $D_0 = wd^2$,

где w - характеристическая частота тепловых колебаний ;

d - межатомное расстояние [109].

Количественная информация о диффузии кислорода была получена в работе [110]. Диффузия изотопной метки O^{18} была изучена ее авторами в интервале температур 250–400°C в условиях, когда состав кристалла по кислородному индексу в процессе опыта не изменялся. Температурная зависимость коэффициента диффузии для фазы $YBa_2Cu_3O_{6,93}$ была представлена уравнением:

$$D = 0,287 \exp [(- 173(\text{кДж/моль}) / RT)], \text{ см}^2/\text{с}$$

Фактом, установленным в работе, явилось снижение коэффициента диффузии с возрастанием кислородного дефицита в кристаллах.

Величину расчетного коэффициента диффузии можно получить исходя из величин ионной проводимости по уравнению Нернста-Эйнштейна:

$$D_{\text{выч}} = \sigma kT / (Nq^2),$$

где σ - ионная проводимость;

k – постоянная Больцмана;

q – заряд электрона;

N – концентрация носителей в единице объема.

$D_{\text{выч}}$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ составляет $\sim 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 450°C . Авторы работы [111] представили зависимость теоретического коэффициента диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (рис. 1.13), которая хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

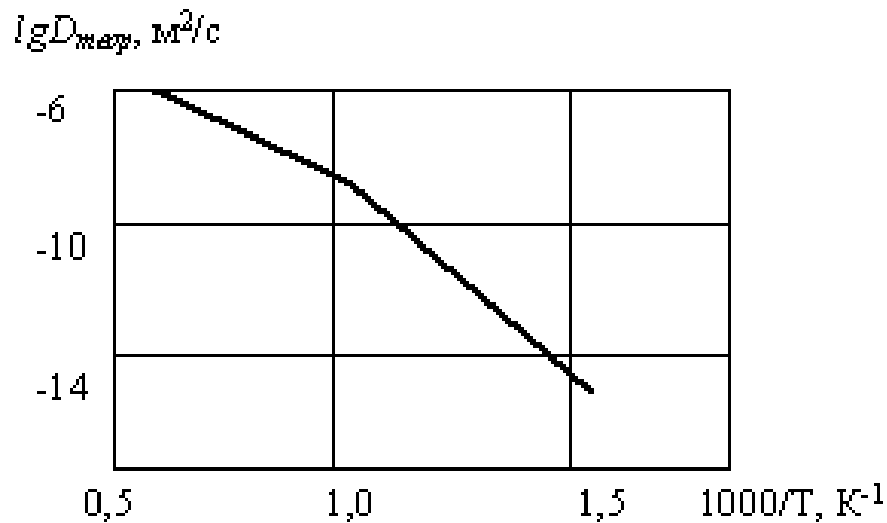


Рис. 1.13. Теоретический коэффициент самодиффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Диффузия кислорода была объяснена в работе [112] Баккером, Вестерфельдом и Велхом, которые сфокусировали внимание на диффузии в плоскостях CuO . Используя квазихимическую модель переходов порядок-беспорядок в открытых системах (КХМ), авторы оценили параметры, входящие в математическое выражение для описания коэффициента самодиффузии:

$$D^* = (1/2) P_v W d^2 f,$$

где P_v – средняя вероятность нахождения ближайшей к данному атому незанятой позиции;

W – средняя скорость обмена атом-вакансия;

f – фактор корреляции;

d - средний параметр решетки в базальной плоскости.

В области температур выше 600 К фактор корреляции резко возрастает от 0,05 до 1, что согласуется с экспериментальными данными [113] о заметной внутрирешеточной подвижности кислородных атомов при 470–570К. Коэффициент химической диффузии $D_{хим}$ согласно общей теории связан с D^* соотношением :

$$D = D^* \partial \ln a / \partial \ln c, \quad (1.14)$$

где a - активность растворенного вещества;

c - концентрация растворенного вещества.

Авторы [114] определяли зависимость подвижности кислорода в фазе $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ от его содержания в образце. Из полученных данных удалось выявить зависимость $\lg D$ не только от температуры, но и от коэффициента кислородной нестехиометрии. Видно, что значения коэффициентов диффузии подразделяются на две области, соответствующие существованию орторомбической ($\delta \geq 0,6$) и тетрагональной ($\delta \leq 0,4$) фаз. Для оценки параметров диффузии кислорода в орторомбической и тетрагональной фазах в аррениусовском приближении было сделано допущение о том, что для каждой фазы коэффициент диффузии не зависит от стехиометрии. Результаты расчетов параметров диффузии кислорода для различных фаз, выполненные с учетом этого допущения, приведены в таблице 1.7

Таблица 1.7

Параметры диффузии кислорода, определенные для различных фаз



Соединение	δ	$\lg D_0$ [см ² /с]	E_a , кДж/моль	Фаза
$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$	0,83 – 0,6	$-6,10 \pm 0,10$	53 ± 10	орто-
	0,4 - 0,09	$-8,82 \pm 0,10$	24 ± 3	тетра-

Сравнение абсолютных значений коэффициентов диффузии показывает, что диффузия кислорода в орторомбической модификации

протекает быстрее, чем в тетрагональной, несмотря на более высокое значение энергии активации.

Известные литературные данные о коэффициенте химической диффузии и самодиффузии кислорода в YBCO представлены в таблице 1.8 и 1.9 соответственно.

Таблица 1.8

Литературные данные о химической диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

Метод	Область температур, °C	E_a , Дж/моль	D_0 , см ² /с	Примечание	Ссылка
1	2	3	4	5	6

прямые измерения количества (де) сорбированного кислорода

ТГА	310 – 430	111 ± 3	0,0022		[88]
	400 – 600	103,2		Восстановление	[89]
	360 – 450	125,4		$\delta \approx 0,9$	[90]
	400 – 600	96,3		Восстановление	[87]
	600 – 950	71,4 48,2	0,0016 $3,7 \cdot 10^{-5}$	Окисление Восстановление $\delta \leq 0,5$	[91]
	300 – 400 600 – 700	106,1 28,9		Окисление	[92]
Волюмометрия	500 – 700	$113,4 \pm 2$		Восстановление	[86]
	330 – 730	100	0,002		[94]
	500 – 600	28,5		Окисление $\delta \leq 0,5$	[96]
	400 – 460	145,7			[95]
Калориметрия	200 – 500	154	20		[115]
Резистометрия	350 – 600	48,2	0,00026	Восстановление	[93]
	400 – 600	57,9	-	Керамика (75)	
	600 – 780	$161,4 \pm 4$	-	Керамика (95)	
	200 – 370	$38,6 \pm 4,8$		Окисление $\delta = 0,35$	[98]

ионная проводимость

Четырехточечный	525 – 690	$28,9 \pm 1,9$	$6 \cdot 10^{-6}$	Керамика (90)	[116]
Импеданс	600 – 820	$135,1 \pm 10$ $169,8 \pm 5$		Восстановление Окисление	[97]
	500 – 620	145,7		Восстановление	[100]

1	2	3	4	5	6
Электро-Химический	330 – 630	110	0,46	Окисление Керамика(94)	[117]
	600 – 700	$231,6 \pm 10$		$\delta = 0,6$	[118]

изотопный обмен

ТГА	250 – 400	173	0,287	Восстановление Керамика (94) $\delta = 0,93$	[110]
-----	-----------	-----	-------	--	-------

изучение кинетики тетрагонально-орторомбического перехода

Оптическая микроскопия	300 – 900	$33,6 \pm 0,1$			[119]
Дилатометрия	300 – 500	115,8		Окисление	[120]
	300 – 500	74,0		Окисление	[121]

Примечание: цифры в скобках означают плотность керамики (в процентах от теоретической).

Как видно из таблицы 1.7, полученные результаты значительно различаются значениями энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя D_0 . Причинами этого разброса данных могут быть как экспериментальные погрешности, так и особенности протекания диффузионных процессов кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Основными источниками экспериментальных погрешностей являются различные характеристики исследуемых образцов (средний размер зерен, плотность, распределение пор и др.). Также могут значительно отличаться необходимые допущения при анализе полученных экспериментальных результатов даже в случае использования одинаковых методик исследования. Но главные расхождения в литературных данных вызваны, по мнению авторов [119-121], именно особенностями протекания процессов диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. К их числу относят возможное существование поверхностного барьера на границе раздела фаз, ускоренное протекание диффузии по границам зерен и поверхностям пор, зависимость коэффициента диффузии от кислородной нестехиометрии и анизотропия диффузии в различных кристаллографических направлениях.

Таблица 1.9

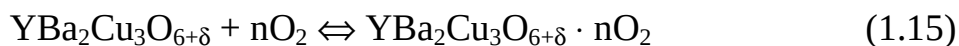
Литературные данные о самодиффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

Метод	Область температур, $^{\circ}\text{C}$	E_a , кДж/моль	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	D , $\text{см}^2/\text{с}$	Примечание	Ссылка
Электрохимический	500			$6 \cdot 10^{-10}$		[99]
Внутреннее Трение	400 – 720	$103,2 \pm 5$	$1,8 \cdot 10^{-4}$			[106]
	400 – 550	118,7	$1,83 \cdot 10^{-4}$			[107]
изотопный обмен						
ВИМС	300 – 850	$93,4 \pm 0,3$	$1,4 \cdot 10^{-4}$		Керамика(99) ab	[103]
	450			$1 \cdot 10^{-10}$ $2 \cdot 10^{-16}$	Монокристалл ab c	[104]
	530			$7 \cdot 10^{-10}$ $2 \cdot 10^{-15}$	Монокристалл ab c	
	225 – 275	$118,7 \pm 14$	0,13			[101]
	400 – 800	122,5 221,9			Ab c	[102]
	300 – 700	125,4 57,9			$\delta > 0,5$ $\delta < 0,5$	[122]

Примечание: цифры в скобках означают плотность керамики (в процентах от теоретической).

Процесс окисления-восстановления образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ можно разделить на несколько элементарных реакций:

1) абсорбция (десорбция) молекулярного кислорода на поверхности твердой фазы



2) химическая реакция на поверхности



3) диффузия кислорода из объема образца на поверхность или в обратном направлении.

Таким образом, диффузия кислорода в объемном образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ может быть рассмотрена как последовательное и (или) параллельное протекание двух процессов, характеризующихся различными значениями энергии активации: внутрезеренная (объемная) диффузия и поверхностная (по порам, границам зерен и микротрещинам) диффузия. Возможно также параллельное протекание данных процессов, поскольку внутренняя часть образца достижима для окисления-восстановления обоими путями, например, в пористой керамике.

О существовании зависимости коэффициентов диффузии кислорода от кислородной нестехиометрии исследуемых образцов сообщается во многих работах [88, 92, 110, 113, 118, 122-124]. Однако заключения различных авторов о характере этой зависимости значительно различаются. Так, данные [88, 123] говорят о небольшом уменьшении энергии активации в ходе окисления при возрастании содержания кислорода в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$: от 114 ($\delta = 0,25$) до 105 ($\delta = 0,82$) кДж/ моль [88] и от 144,7 ($\delta = 0,28$) до 96,5 ($\delta = 0,81$) кДж/ моль [123]. Для описания подобной зависимости в работе [118] для интервала $0,35 \leq \delta \leq 0,6$ было предложено следующее эмпирическое уравнение:

$$E_a [\text{эВ}] = 2,80 - 1,45\delta$$

Результаты работы [92] говорят о противоположном влиянии кислородной нестехиометрии на энергию активации. В работах Кишио с соавторами [113] сообщается о практически постоянной энергии активации диффузии в исследуемом интервале $0,27 \leq \delta \leq 0,86$. При этом абсолютные значения D при постоянной температуре уменьшаются с уменьшением δ , что также было отмечено в работе [110].

ЛаГрафф и Пейне [125] показали, что при окислении монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при различных значениях парциального давления кислорода значения коэффициентов химической диффузии в плоскости (ab)

уменьшаются при увеличении содержания кислорода в интервале $0,1 \leq \delta \leq 0,6$.

Авторы работ [124-126] считают, что уменьшение коэффициентов диффузии с ростом содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ обусловлено возрастанием энергии взаимодействия атомов кислорода в слоях $\text{CuO}_{1-\gamma}$. В то же время авторы работы [118], рассматривая изменение энергии взаимодействия мобильных атомов кислорода в слоях $\text{CuO}_{1-\gamma}$, определили, что увеличение содержания кислорода (в тетрагональной модификации) приводит к уменьшению данной энергии и, соответственно, к возрастанию коэффициентов диффузии. Изменение параметров диффузии, как считают авторы работ [96, 98, 124], вызвано процессами упорядочения кислорода в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с ростом кислородной нестехиометрии, приводящее в общем случае к уменьшению значений D .

Авторы работ [91, 107, 116] показали, что значения коэффициентов диффузии кислорода при окислении более высокие, чем при восстановлении образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Это согласуется с данными [97] об уменьшении энергии активации диффузии при переходе от восстановления ($1,76 \pm 0,05$ эВ) к окислению ($1,4 \pm 0,1$ эВ).

Одной из характерных особенностей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ является анизотропия химической диффузии и самодиффузии кислорода. По данным работы [125], химическая диффузия в плоскости (ab) протекает значительно быстрее, чем в направлении оси c , при этом отмечается уменьшение отношения D_{ab}/D_c с ростом температуры в интервале $350 - 500^\circ\text{C}$.

Относительно оценки подвижности кислорода при протекании процесса самодиффузии в плоскости (ab) и вдоль оси c существуют значительные разногласия. В работе [113] авторы нашли зависимости $D^* = f(\delta)$ при различных значениях температуры в интервале $0,4 \leq \delta \leq 0,6$, которые представили в виде уравнения:

$$D^* = A (2-\delta) \cdot \exp(- [E_0 - 2\delta E'] / kT)$$

со значениями $A = 95,5 \text{ см}^2/\text{с}$, $E_0 = 2,0 \text{ эВ}$, $E' = 0,31 \text{ эВ}$.

Авторы [113] объясняют возрастание значений D^* (также как и D) уменьшением занятости междоузельных позиций $O(5)$ (рис. 1.1) с увеличением упорядочения кислорода в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. При этом, с ростом δ энергия активации диффузии уменьшается. В работах [106, 122] были получены противоположные результаты измерений значений D^* , а Ротсман с соавторами [127] сообщают о концентрационной независимости коэффициентов самодиффузии.

На рис. 1.14 приведены экспериментальные значения параметров химической диффузии и самодиффузии кислорода по данным различных авторов (табл. 1.8, 1.9) в виде зависимостей $\lg D_0 = f(E_a)$.

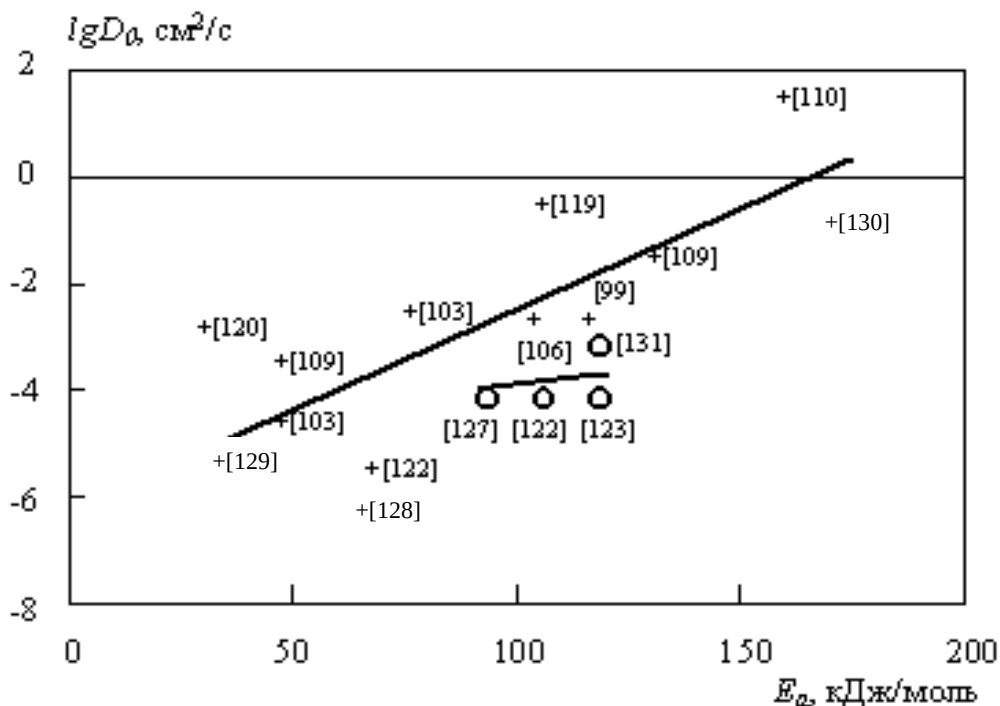


Рис. 1.14. Параметры химической диффузии (+) и самодиффузии (0) кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (цифры соответствуют номерам литературных ссылок).

Результаты различных авторов описываются линейными зависимостями для химической диффузии и самодиффузии кислорода (прямые получены методом наименьших квадратов).

Учитывая особенности протекания диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, описание механизмов данных процессов является непростой задачей. В существующих в литературе работах [103, 112, 113, 125, 127, 128] рассматриваются механизмы диффузии кислорода в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. В большинстве работ авторы предполагают вакансионный механизм диффузии кислорода, при котором движение кислорода осуществляется по позициям O(4) и O(5) (рис. 1.1), т.е. только в плоскостях (ab). Возможные пути миграции кислородных атомов в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ рассмотрены в работах [103, 125, 127, 128]. Варианты вакансионного и междоузельного механизмов диффузии показаны на рис. 1.15.

Механизм V_1 связан с движением атомов кислорода по позициям O(4)–O(4), V_2 - по позициям O(4)–O(5). Механизм V_3 аналогичен V_2 , за исключением того, что в данном случае позиция O(5) оказывается соседней с “пропущенной” медь-кислородной цепочкой вдоль оси b .

Позиция O(5) может быть рассмотрена как междоузельная, так как она практически не занята в идеальной орторомбической структуре ($\delta=1$). Механизм V_4 обусловлен перескоком атомов кислорода между цепочками - Cu(1)–O(4) - через мостиковые позиции O(1).

Междоузельные механизмы I_1 и I_2 (рис.1.15Б) связаны с прямым движением атомов кислорода вдоль оси b через позиции O(5) в незанятую позицию O(4). Механизмы V_3 и I_2 включают в себя движение по позициям, соседними с пустыми -Cu(1)–O(4)- цепочками и возможны (как и механизм I_3) только при $\delta < 1$.

Авторами работы [128] были рассчитаны энергии активации диффузии кислорода для рассмотренных механизмов (табл. 1.10).

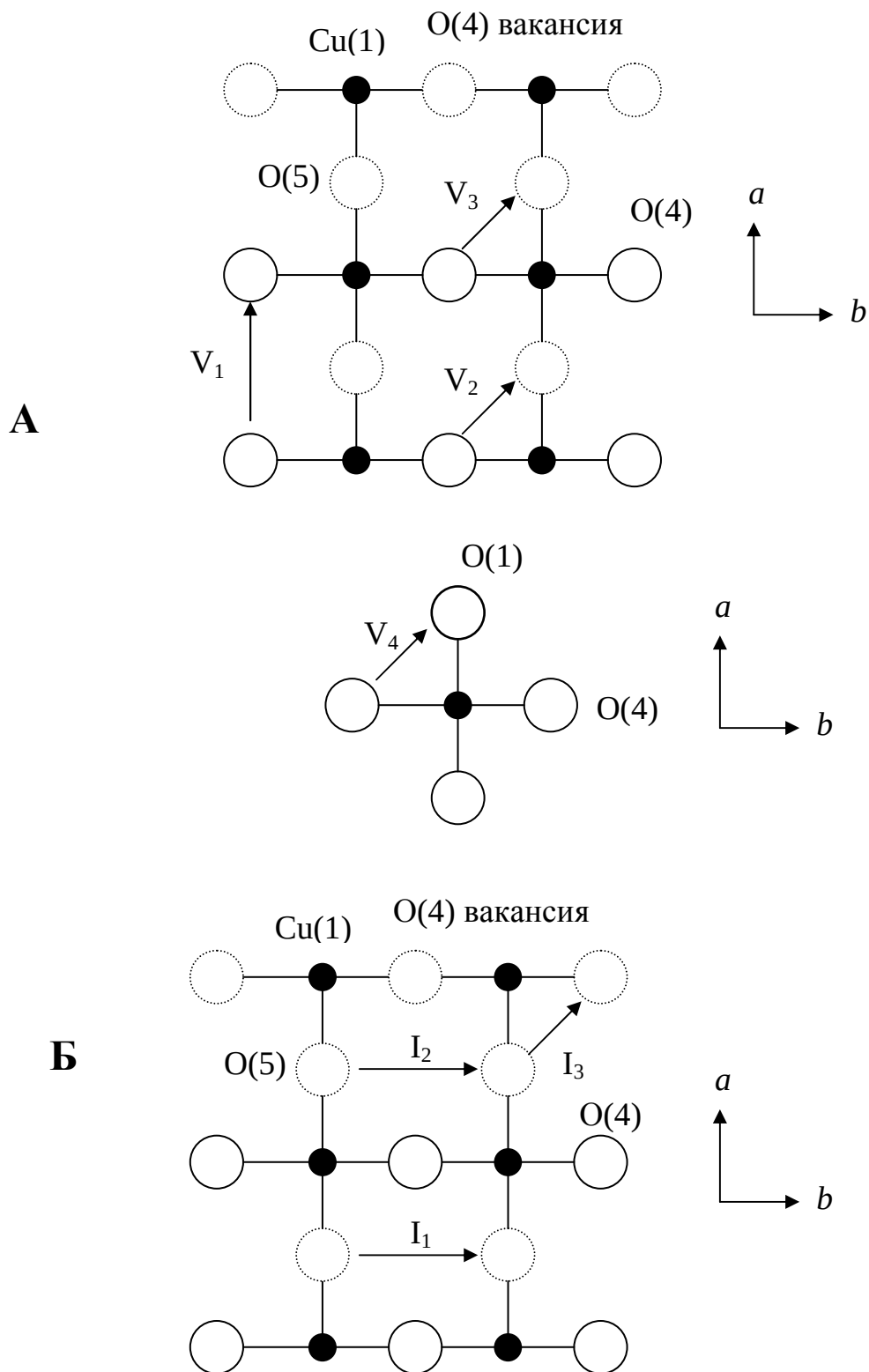


Рис .1.15. Возможные варианты вакансионного (А) и междоузельного (Б) механизмов диффузии кислорода в плоскости (ab) кристаллической решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [128].

Расчетные значения энергии активации диффузии кислорода для различных механизмов диффузии

Механизм	Е, кДж / моль		
	$\delta = 0,50$	$\delta = 0,75$	$\delta = 1,00$
V_1	126,4	264,4	231,6
V_2	-	294,3	262,4
V_3	95,5	95,5	-
V_4	83,0	88,8	93,6
I_1	-	474,1	594,4
I_2	-	188,1	-
I_3	166,0	162,1	-

Из таблицы 1.10 видно, что преимущественными механизмами диффузии кислорода являются вакансионные V_3 и V_4 .

Согласно расчетам [128] движение атомов кислорода происходит между цепочками —Cu(1)—O(4)— в направлении оси b по пути, включающему позиции O(4)—O(5)—O(4) или O(4)—O(1)—O(4) .

Ту с соавторами в работе [129] провел сравнение возможных путей диффузии вдоль осей a и b . На основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что энергетически более предпочтительным является диффузия вдоль оси b . Авторы работы [129] рассмотрели возможность механизма парной безвакансионной диффузии (рис. 1.16).

После перехода атома А из позиции O(4) в O(5) (рис. 1.16А) его дальнейшее движение вдоль оси b возможно в том случае, если атом В покинет свою позицию O(4) по одному из вариантов, показанных на рис. 1.16 Б-Д. По данным [129] последний вариант (рис. 1.16Д) требует наименьших энергетических затрат по сравнению с предыдущими.

Сравнение вакансионного и безвакансионного механизмов показало, что оба процесса обладают близкими энергетическими характеристиками и, по мнению авторов [129], могут происходить одновременно.

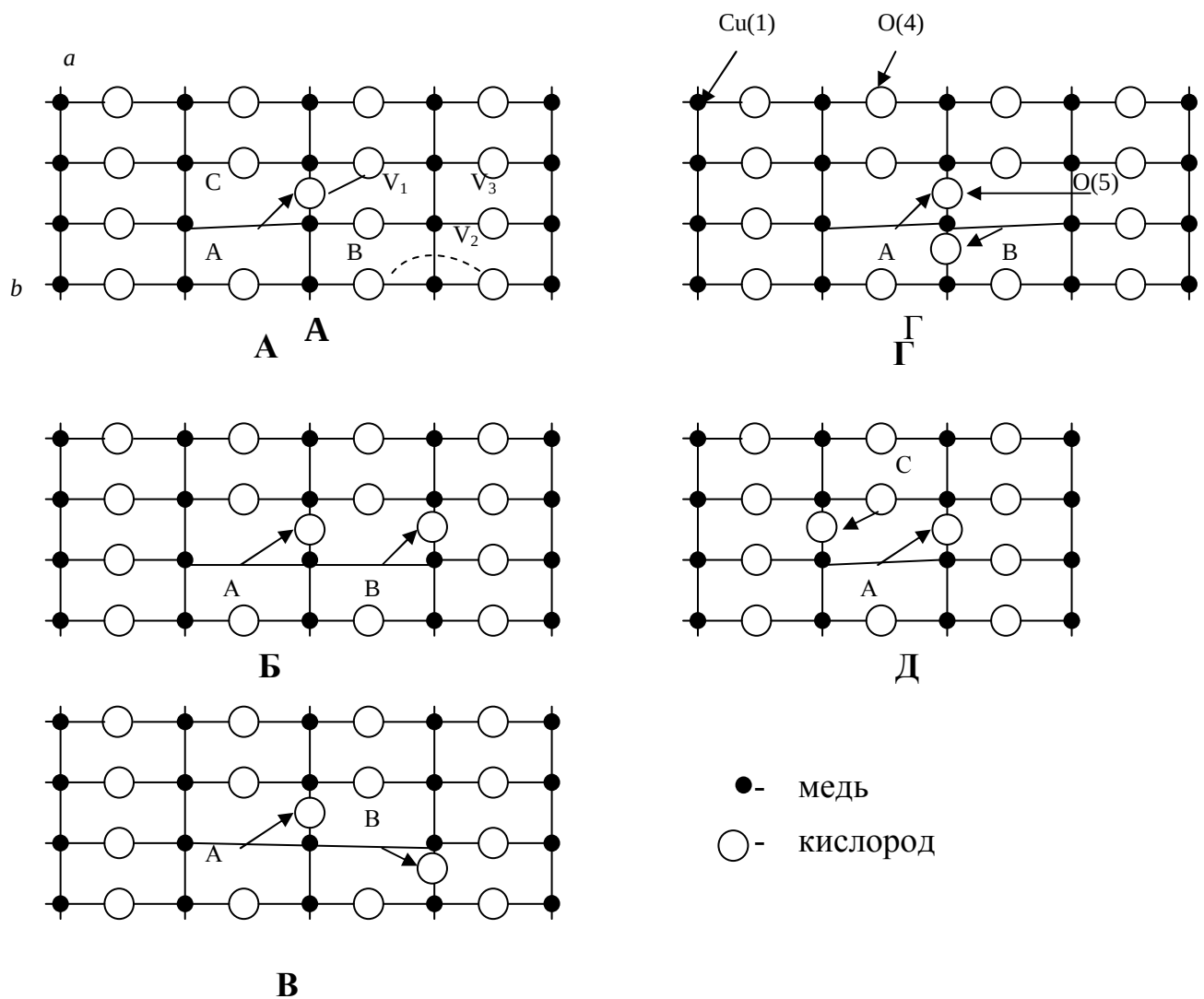


Рис. 1.16. Механизм парной безвакансионной диффузии кислорода [129].

На основании проведенных расчетов авторы работы [130] утверждают об отсутствии энергетического барьера при движении атомов кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (при $\delta \approx 1$) вдоль оси b по позициям O(5) (механизм I₁, рис.1.15Б), что противоречит данным [112, 128]. На основании данных [130] авторы работы [103, 127] предложили комбинированный механизм диффузии: переход атома кислорода из позиции O(4) в O(5), безактивационное движение по данным позициям до ближайшей вакантной позиции в исходной цепочке –Cu(1)–O(4)– и переход O(5)–O(4) в нее.

Химическая диффузия кислорода в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ протекает по тем же механизмам, что и самодиффузия. Сравнение экспериментальных значений D и D^* , полученных при одинаковых условиях (T , $P_{\text{O}(2)}$),

показывает, что значения термодинамического параметра F могут достигать 1000 и более. Авторы работы [131] рассчитали значения F из зависимостей $\mu = f(c)$ по уравнению:

$$F = (c / kT) [\partial \mu / \partial c]_T,$$

где c - концентрация кислорода в слоях CuO_c ($c = 2\delta$);

μ - химический потенциал кислорода в слоях CuO_c ($c = 2\delta$).

Полученные результаты показывают монотонное возрастание F с увеличением содержания кислорода.

Несмотря на расхождения результатов среди экспериментальных и теоретических работ по протеканию процессов химической диффузии кислорода, их анализ показал, что энергетически более предпочтительным является вакансионный механизм с преимущественным направлением транспорта кислорода вдоль оси b . При этом D и D^* должны уменьшаться с увеличением содержания кислорода. Но на характер данной зависимости может оказывать влияние образование различных сверхструктурных модификаций.

Рассматривая катионную нестехиометрию фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, можно, основываясь на результатах работ [132-138] ограничить область ее существования интервалами составов: $\text{Y}_{0,96-1,06}\text{Ba}_{1,97-2,05}\text{Cu}_{2,91-3,03}\text{O}_{6+\delta}$, а также констатировать, что в пределах этой области вариации состава не приводят к существенным изменениям температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Влияние катионной нестехиометрии на структуру и физико-химические свойства ВТСП-керамики 123 до сих пор детально не изучено. Эпизодические работы, связанные с этой проблемой, проведены на отдельных образцах, полученных в различных условиях ($\text{YBa}_{2,1}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{6+\delta}$, $\text{Y}_{1,0}\text{Ba}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$, $\text{Y}_{1,05}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_z\text{O}_{6+\delta}$). Обнаружено, что при $z = 3$ наблюдается сильная гибридизация электронных оболочек меди и кислорода по сравнению с другими значениями z ($1,5 \leq z \leq 9$) [138]. Авторы работы [137],

проводя рентгенографические исследования кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_z\text{O}_{7-\delta}$ с $z < 3$, показали, что недостаток меди реализуется за счет вакансий в позиции Cu(1). В работе [137] отмечено, что даже при наличии 9% вакансий в позиции Cu(1) кристаллы остаются сверхпроводниками. По мнению авторов работы [133] для керамик $\text{YBa}_y\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ существует только один однофазный состав ($y = 2$).

Рядом авторов изучено влияние частичного замещения иттрия на барий и наоборот [132] на свойства фазы 123. В работе [132] при исследовании составов $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = -0,14; 0; 0,2; 0,29; 0,5$) замечено уменьшение интенсивностей дифракционных пиков (002) и (113) с ростом x , что указывает на переход Y в подрешетку Ba. Авторы работы [138] установили, что образцы $\text{Y}_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3(\text{Cu}_z)\text{O}_{7-\delta}$ ($z = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; y = 0; 0,125; 0,2$) характеризуются текстурой (001). Рентгенографическое исследование твердых растворов $\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-\delta}$ в работе [137] показало, что составы $0,8 \leq x \leq 1,2; y = 2; z = 3; x = 1; 1,8 \leq y \leq 2,2; z = 3$ и $x = 1; y = 2; 2,7 \leq z \leq 3,4$ находятся внутри области гомогенности фазы 123. При $x = 1, y = 2$ для составов с $z = 2,6$ и $2,5$ на дифрактограммах кроме рефлексов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ присутствуют рефлексы BaCuO_2 и $\text{Y}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ для $z = 2,7$ в образце обнаружено незначительное количество второй фазы неустановленного состава, кристаллизующейся также в орторомбической сингонии с параметрами $a = 4,48\text{\AA}$, $b = 3,94\text{\AA}$ и $c = 11,64\text{\AA}$; при $z = 3,4$ обнаруживается присутствие примесной фазы CuO. При дальнейшем увеличении z кроме CuO идентифицируется еще одна примесная фаза BaCuO_2 , что не противоречит фазовым равновесиям в субсолидусной области системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$.

Из зависимости степени орторомбичности от состава, представленной авторами работы [133] видно, что керамики с недостатком иттрия обладают низкими значениями $(b-a)/(b+a) \times (0,0079-0,0085)$, степень орторомбичности возрастает при переходе к фазам, имеющим избыток иттрия (0,0087-0,0093), и степень орторомбичности максимальна для состава 123.

РАЗДЕЛ 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО – МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез исходных образцов

В качестве исходных материалов использовали:

Y_2O_3 (марки ИТО-Люм, ОСТ 48-208-81);

$BaCO_3$ (ОСЧ 9-3, ТУ 6-09-351-76);

BaO_2 (ч.д.а., ГОСТ 6054-75);

$Ba(NO_3)_2$ (ч.д.а., ГОСТ 3777-62);

CuO (ч.д.а., ГОСТ 16539-79).

Примесный состав основных исходных компонентов и их удельная поверхность $S_{уд.}$ представлены в таблице 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Примесный состав исходных компонентов

Компо- нент	Содержание примесей, масс.% 10^{-3}										
	Fe	Si	Mn	Mg	Pb	Cr	Ni	Bi	Al	Cu	B
Y_2O_3	<1	5	2	0,3	2	-	<1	-	0,7	-	-
$BaCO_3$	0,4	0,5	< 0,02	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,3	0,02	0,1
BaO_2	2	2,5	0,04	0,5	0,5	0,5	<1	0,5	0,4	0,15	<5
$Ba(NO_3)_2$	0,3	0,4	0,02	<0,1	<0,1	-	<0,3	-	0,08	-	<1
CuO	3	6	0,08	1,5	1	1	1	1	1	-	2

Таблица 2.2

Удельная поверхность $S_{уд.}$ исходных компонентов

Компонент	Удельная поверхность $S_{уд.}$, m^2/g (ПСХ)
Y_2O_3	$0,74 \pm 0,05$
$BaCO_3$	$0,65 \pm 0,05$
BaO_2	$0,68 \pm 0,05$
CuO	$0,11 \pm 0,01$

Методика получения образцов простых и сложных оксидов по керамической технологии заключалась в следующем. Исходные компоненты,

взятые в соответствующем молярном соотношении, тщательно измельчали и смешивали в агатовой ступке под слоем этилового спирта. Полученную смесь брикетировали и синтезировали на воздухе в температурном интервале 900 – 1140°C. В течении указанного общего времени синтеза проводили несколько промежуточных измельчений и перепрессовок брикетов. По результатам микроскопических наблюдений синтезированный порошок содержит около 40% частиц размером до 15 мкм и около 60% частиц размером 5-10 мкм. Окончательно образцы спекали на воздухе в виде дисков диаметром 10-15 мм и толщиной 3 мм при выбранной температуре (в зависимости от состава материала) с медленным (с печью) охлаждением.

Полученные образцы представляли собой однородную керамику, однофазную рентгенографически.

2.2. Химический анализ

2.2.1. Определение массовой доли иттрия

Иттрий определяли комплексонометрическим методом при рН=5,5 с ксиленовым оранжевым после маскирования меди унитиолом.

Для подготовки пробы измельченный продукт растворяли в соляной кислоте. 25 см³ полученного раствора помещали в колбу для титрования, прибавляли 5 см³ раствора унитиола, 10 см³ буферного раствора, разбавляли водой до 100 см³, прибавляли около 0,1 г ксиленового оранжевого и титровали раствором трилона Б до перехода розовой окраски раствора в желтую.

Массовую долю иттрия (X, %) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V \cdot C \cdot 88,90 \cdot 100 \cdot 100}{25 \cdot m \cdot 1000},$$

где: V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

C – молярная концентрация трилона Б;

88,90 – атомная масса иттрия;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое пяти параллельных измерений. Допускаемое расхождение не должно превышать 0,22%.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа $\pm 0,06\%$ при доверительной вероятности 0,95.

2.2.2. Определение массовой доли бария

Содержание бария в образцах состава $YBa_2Cu_3O_x$ определяли гравиметрическим методом, основанным на осаждении и взвешивании бария в виде его сульфата. Для устранения систематической погрешности, вызванной частичным соосаждением иттрия был введен поправочный коэффициент (0,9943), найденный экспериментальным путем.

Взвешенную пробу растворяли в соляной кислоте, разбавленной водой в соотношении 1:4, нагревали до кипения, медленно при перемешивании прибавляли 10 см³ горячего раствора серной кислоты с массовой концентрацией 10%. Раствор с осадком выдерживали на водяной бане 1,5-2 часа. После этого осадок сульфата бария отфильтровывали через двойной фильтр «синяя лента», промывали 5 раз горячим раствором серной кислоты с массовой концентрацией 1%, а затем 5 раз водой. Фильтр с осадком помещали в тигель и прокаливали при температуре 800⁰С. Параллельно проводили холостой опыт.

Массовую долю бария ($X, \%$) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,5884 \cdot 0,9943 \cdot 100}{m},$$

где: m_1 - масса осадка сульфата бария после прокаливания, г;

m_2 – масса осадка холостого опыта, г;

0,5884 – фактор пересчета;

0,9943 – поправочный коэффициент, установленный экспериментальным путем;

m – масса навески пробы, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое пяти параллельных определений. Допускаемое расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,43%.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения $\pm 0,11\%$ при доверительной вероятности 0,95.

2.2.3. Определение массовой доли меди

Для определения содержания меди использовали иодометрический метод. Выбранные условия пробоподготовки обеспечивают переводение всей меди образца в состояние Cu^{+2} .

Для подготовки пробы измельченный продукт растворяли в соляной кислоте. 25 см³ этого раствора помещали в колбу для титрования, упаривали до влажных солей, прибавляли 25 см³ раствора соляной кислоты (1 моль/см³), 10 см³ раствора калия иодистого, закрывали пробкой и выдерживали в темном месте 10 мин. После чего разбавляли раствор водой до объема 100 см³ и выделившийся йод титровали раствором натрия серноватистокислого до перехода окраски раствора в светложелтую. Затем прибавляли 1г аммония роданистого, 2 см³ крахмала и медленно дотитровывали при тщательном перемешивании до обесцвечивания раствора.

Массовую долю меди (X , %) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 100 \cdot 100}{25 \cdot m},$$

где C – концентрация раствора натрия серноватистокислого, г/см³;

V – количество натрия серноватистокислого, израсходованного на титрование пробы, см³;

m – масса навески пробы, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое пяти параллельных определений. Допускаемое расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,4%.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа $\pm 0,11\%$ при доверительной вероятности 0,95.

2.2.4. Определение содержания кислорода в образцах

Содержание кислорода в образцах сверхпроводящих купратов определяли йодометрическим методом, основанным на определении количества I_2 , выделяющегося при взаимодействии анализируемого вещества с раствором KI (п.2.2.3.). В указанной реакции принимают участие все, кроме Cu^{+1} компонента образца, влияющие на его кислородную нестехиометрию: Cu^{2+} , Cu^{3+} , O^{-1} , O^0 . Параллельно проводится йодометрическое титрование образца раствором тиосульфата натрия в условиях, когда вся медь переводится в Cu^{2+} , а окисленные формы кислорода в реакции не участвуют. Сопоставление результатов указанных определений позволяет установить среднюю формальную валентность меди в образце и рассчитать его кислородную нестехиометрию.

Формальную усредненную валентность меди в образце (B) вычисляли по формуле:

$$B = \frac{V_1 \cdot a_2}{V_2 \cdot a_1} + 1 ,$$

где V_1 – объем раствора натрия серноватистокислого, израсходованного на первое титрование, см³;

a_1 – масса навески образца при первом титровании, г;

V_2 – объем раствора натрия серноватистокислого, израсходованного на второе титрование, см³;

a_2 – масса навески образца при втором титровании, г.

Для определения катионного состава керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ применяли также метод рентгенофлуоресцентного анализа. При этом использовали специальную пробоподготовку, в процессе которой образец растворяли в соляной кислоте, добавляли комплексообразователь и выпаривали на нейтральном носителе, в качестве которого использовали крахмал для иодометрии. Гомогенизировали полученный концентрат с пресс-порошковой борной кислотой и прессовали таблетки излучатели.

Анализ проводили на спектрометре ФРД-20р (ГДР) методом внешнего стандарта, используя в качестве набора эталонов приготовленные аналогичным способом смеси исходных компонентов анализируемого продукта. Выражали катионный состав анализируемого продукта в мольных долях используя формулы:

$$M_1 = \frac{X_1}{88,90}; \quad M_2 = \frac{X_2}{137,33}; \quad M_3 = \frac{X_3}{63,55}$$

$$[\text{Y}] = \frac{6M_1}{\sum M_1 + M_2 + M_3}; \quad [\text{Ba}] = \frac{6M_2}{\sum M_1 + M_2 + M_3};$$

$$[\text{Cu}] = \frac{6M_3}{\sum M_1 + M_2 + M_3},$$

где X_1, X_2, X_3 – результаты определения массовых долей иттрия, бария и меди соответственно, %;

M_1, M_2, M_3 – мольные доли иттрия, бария и меди соответственно;

[Y], [Ba], [Cu] – формульные индексы иттрия, бария и меди, г-ат/моль.

Величину кислородного индекса образца вычисляли по формуле:

$$X = [Y] \cdot \frac{3}{2} + [Ba] + [Cu] \cdot B \cdot \frac{1}{2}$$

Кислородную нестехиометрию образца (ζ , г-ат/моль) вычисляли по формуле:

$$\zeta = 7 - X,$$

где 7 – количество кислорода в образцах с максимальной T_c , г-ат/моль.

За результат анализа принимали среднее арифметическое пяти параллельных измерений кислородного индекса. Допускаемое расхождение между параллельными измерениями не должно превышать 0,08 г-ат/моль.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа $\pm 0,023$ г-ат/моль при доверительной вероятности 0,95.

2.3. Инструментальные методы исследования

2.3.1. Рентгенографические исследования

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 на отфильтрованном CuK_α - излучении.

Дифрактограммы снимали при скорости развертки 0,5–2°/мин, в интервале углов 20–80° (2θ) при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе генератора 30 мА. Для получения дифрактограммы с отчетливыми узкими линиями образец для съемки готовили нанесением на тонкий клейкий слой малого количества мелкодисперсного порошка. Уменьшения аппаратных погрешностей, существенных при определении малых содержаний фаз, достигали монохроматизацией излучения.

Обработка результатов фазового анализа включала идентификацию основных и примесных фаз на основе сравнения их с эталонными дифрактограммами базы данных ASTM, определение их количественного содержания (при использовании предварительно полученной калибровочной кривой).

Для изучения кинетики и фазообразования при высокой температуре применяли съемку на дифрактометре ДРОН-3 со специально сконструированной высокотемпературной приставкой. Последняя позволяла производить съемку при длительной выдержке при температурах до 950°C.

2.3.2. Электронно-микроскопические исследования

Оптическую электронную микроскопию проводили на микроскопе МИМ-8. Фотографирование исследуемых образцов проводили с помощью микрофотонасадки типа МФН. Возможность получения увеличения до 1350.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на аналитическом сканирующем микроскопе JEOL JSM-T300. Основным достоинством СЭМ является высокая информативность, обусловленная возможностью получать изображение, используя различные вторичные частицы, энергия и глубина выхода которых определяются их природой, свойствами материала и энергией первичных электронов. При взаимодействии быстрых электронов ($E_{\text{п}} > 10\text{кэВ}$) с поверхностью образца происходят вторичные явления (вторичная электронная эмиссия, тормозное рентгеновское излучение, прохождение и поглощение электронов и т.д.), несущие информацию о свойствах поверхности исследуемого материала. Наименьшую энергию (около 50 эВ) и глубину выхода (1,0-5,0 нм) имеют вторичные электроны, т.е. электроны, получившие от первичных электронов часть их энергии, достаточную для выхода из образца. Изображение поверхности во вторичных частицах создается благодаря развертке сфокусированного пучка электронов (зонда) по поверхности исследуемого

образца. При локальном изменении исследуемой характеристики (например, состава или топографии) пропорционально изменяется интенсивность сигнала, регистрируемого коллектором и на экране электронно-лучевой трубки возникает определенный контраст. Увеличение изображения при этом равно соотношению размеров кадра на экране и соответствующих размеров сканируемого участка образца. Полученное изображение фотографировалось непосредственно с экрана электронно-лучевой трубки. При исследовании образцов сверхпроводящей керамики наблюдалась поверхность образца с разрешающей способностью до 0,3 нм и полезным увеличением до 250000.

Локальный электронно-зондовый анализ применяли для определения химического состава отдельных зерен по возбуждаемым энергодисперсионным спектрам. Диаметр облучаемого участка образца составлял около 1 мкм. При облучении образца электронным пучком возникает рентгеновское излучение: на фон сплошного спектра рентгеновских лучей накладываются линии, являющиеся характеристическими для элементов, входящих в состав образца. Идентифицируя эти линии эмиссионного спектра, можно определить присутствующие элементы, а измерения интенсивности выбранных линий дают возможность проведения очень точного количественного анализа при сравнении с таковыми для эталонных образцов. Сканирование электронного пучка позволяет получать информацию с любого участка образца. Для получения количественных данных сканирующий луч может быть остановлен в любой точке, после чего измеряется интенсивность выбранных линий. Поскольку количественные данные получают в виде числа импульсов, точность данного метода ограничена статистической ошибкой счета. При счете в течение достаточно долгого промежутка времени эта ошибка может быть уменьшена до пределов, лежащих ниже любых других ошибок, вносимых такими экспериментальными факторами, как колебания ускоряющего напряжения или тока накала, блуждание микрозонда и т.п. При благоприятных условиях эксперимента и диаметре зонда до 1 мкм

минимальная определяемая концентрация может быть 0,01%. Образец энергодисперсного спектра образца представлен на рис. 2.1.

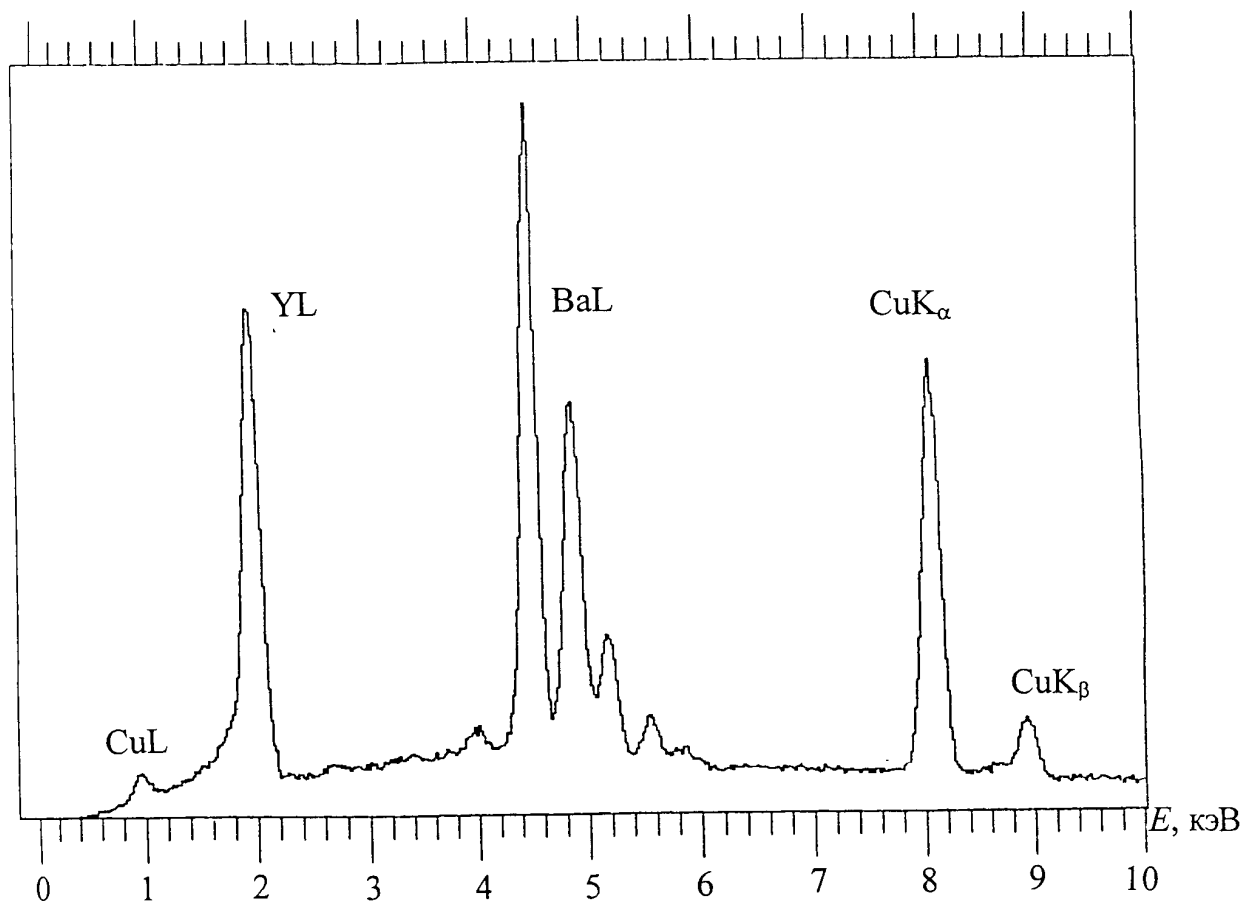


Рис. 2.1. Энергодисперсионный спектр образца.

2.3.3. Термография и гравиметрия

Дифференциальный термический анализ (ДТА) с одновременной записью кривой убыли массы (ТГ) и дифференциальной кривой убыли массы (ДТГ) проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдеи при скорости нагрева 10 град/мин. Точность измерения веса в диапазоне 50-100 мг $\pm$ 0,5%. Точность измерения температуры в динамическом режиме $\pm$ 1% от шкалы.

2.4. Метод диффузионных пар для изучения строения и развития реакционной зоны

Развитие реакционных зон при твердофазном синтезе сложных оксидов изучено в модельных условиях – методом контактных отжигов диффузионных пар.

Идея физико-химического моделирования развития реакционной диффузионной зоны разъясняется на рис. 2.2.

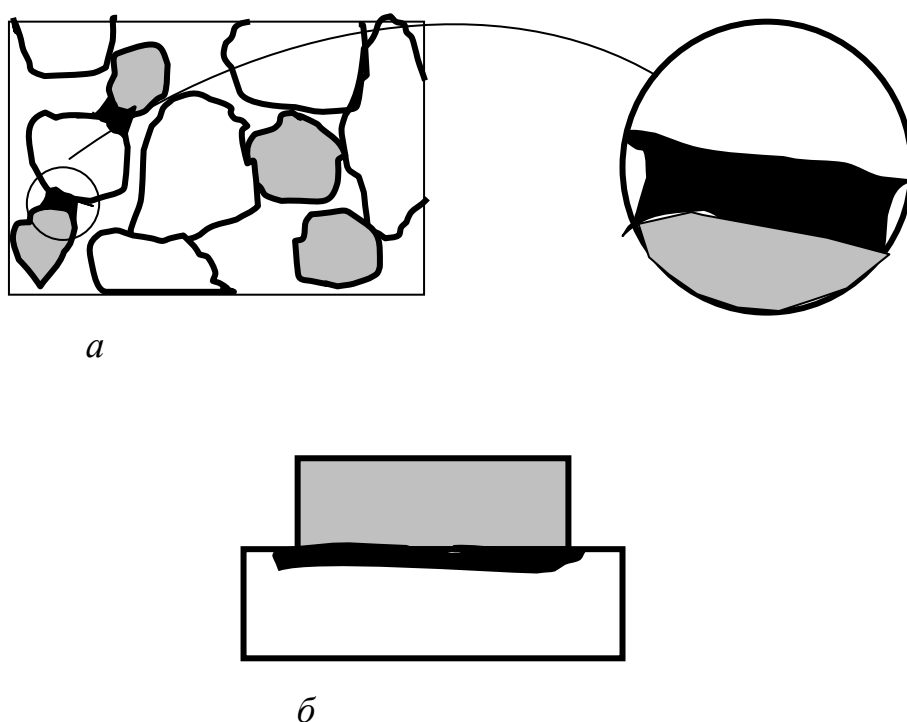


Рис. 2.2. Физикохимическое моделирование твердофазной реакции:

a – реальная порошковая смесь;

б – модельный эксперимент.

В реальной порошковой смеси реакция начинается в местах многочисленных контактов между зернами реагентов. Для моделирования такой реакционной зоны используется плоская поверхность контакта двух реагентов. Диффузионные пары – прижатые друг к другу таблетки указанных составов – подвергались отжигу в изотермических условиях в интервале 850-

1000°C, в результате чего на контактной поверхности получены слои продуктов твердофазного взаимодействия.

В опытах использовали предварительно спеченные (под давлением 5 кгс/см²) таблетки реагентов диаметром 10-15 мм и толщиной 3-7 мм, а также горячепрессованные при 1170°C образцы Y₂O₃, из которых составляли диффузионные пары. Для обеспечения постоянного контакта между таблетками пары применяли цилиндрические грузы из нержавеющей стали постоянного веса (250г). Изотермические отжиги диффузионных пар проводили на воздухе в температурном интервале 850-1000°C. После завершения диффузионных отжигов таблетки разделяли. Слой продуктов твердофазного взаимодействия оставался на стороне таблетки покрываемого реагента. Эту таблетку раскалывали на несколько фрагментов. Один из таких фрагментов использовался для рентгенофазового определения состава продукта взаимодействия. Рентгенофазовому анализу подвергались порошки, полученные послойным сошлифовыванием продукта в разных местах по толщине слоя.

Другой фрагмент шлифовали и полировали для получения сечения зоны вдоль направления реакционной диффузии. Этот шлиф использовался для получения микрофотографий слоя в оптическом микроскопе. После этого на его поверхность напыляли углерод в вакуумном посту ВУП-5М для последующего изучения методом сканирующей микроскопии и локального спектрального анализа. Метод СЭМ применялся для получения детальных микроскопических картин строения слоя. Метод локального анализа применяли для получения информации об элементном составе различных участков в пределах слоя.

Для количественного описания как механизма, так и кинетики реакционной диффузии особое значение представляют концентрационные профили элементов (Cu, Ba, Y), которые снимались на приборе JEOL JSM-T300 при непрерывном сканировании возбуждающего электронного пучка вдоль направления реакционной диффузии (рис. 2.3).

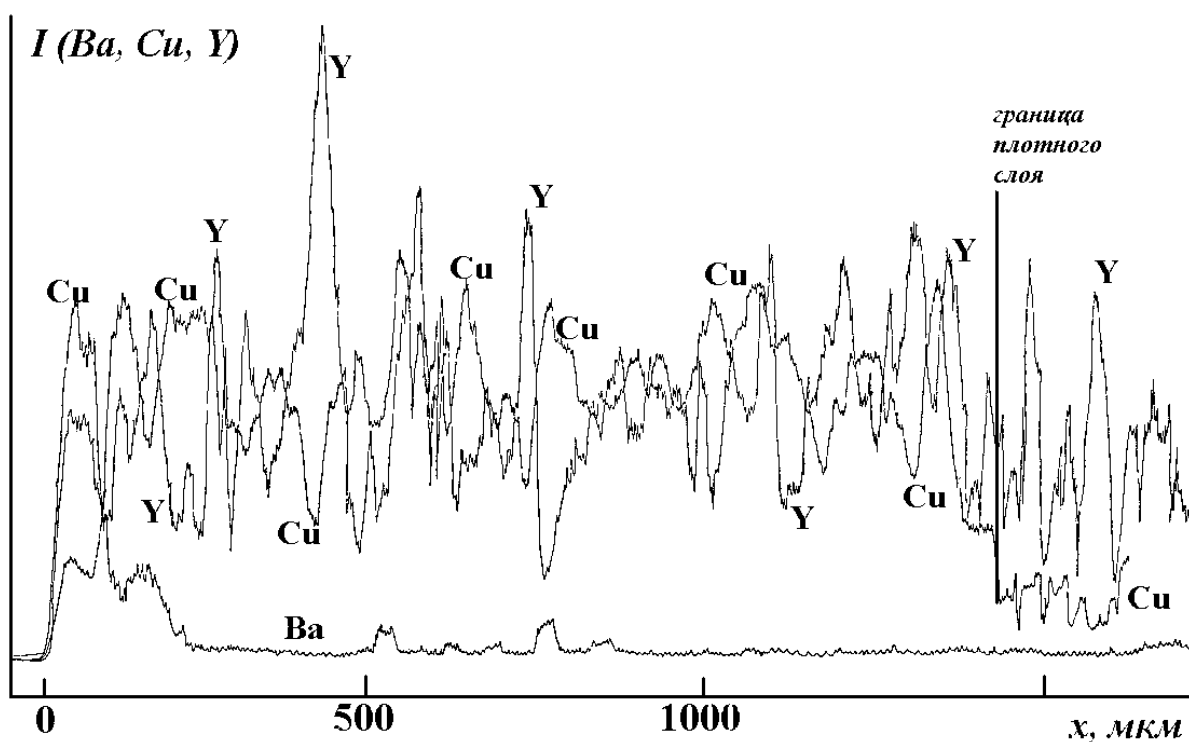


Рис.2.3. Концентрационные профили Y, Ba, Cu вдоль направления реакционной диффузии в паре $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$.

Для определения направления диффузионного переноса при твердофазном взаимодействии после каждых 6-ти часов отжига таблетки, составляющую диффузионную пару разделяли и взвешивали на аналитических весах "Sartorius". После завершения диффузионных отжигів таблетки раскалывали перпендикулярно контактной поверхности и готовили шлиф для измерений толщины слоя в оптическом микроскопе МИМ-8. Такие же измерения толщины слоя проводились на параллельных образцах диффузионных пар для нескольких промежуточных времен отжига.

2.5. Статистическая обработка экспериментальных результатов

Статистическую обработку результатов исследований свойств образцов проводили по методу доверительных интервалов [139-140].

Прямые равноточные наблюдения. Координаты центра распределения ($X_{\text{ц}}$) случайной величины (X) – результатов измерений, оценивали в виде среднего арифметического всех наблюдений:

$$\bar{X} = 1/n \sum_1^n X_i$$

где X_i – значение i -го измерения;

n – объем выборки (число измерений).

Для оценки среднего квадратичного отклонения (σ) случайной величины использовали формулу:

$$S_1 = \{1/(n-1) \sum_1^n (X_i - \bar{X})^2\}^{1/2}$$

где S_1 – несмещенная оценка среднеквадратичного отклонения σ .

Доверительный интервал для выборочной средней ($X - \delta X$, $X + \delta X$) рассчитывали по формуле:

$$\delta X = \pm \gamma_p S_1 / n^{1/2}$$

где γ_p – коэффициент Стьюдента при уровне доверительной вероятности $p = 0,95$.

Нижний ($I_1 = \gamma_1 S_1$) и верхний ($I_2 = \gamma_2 S_2$) пределы доверительного интервала для σ определяли, исходя из неравенства:

$$I_1 \leq \sigma \leq I_2$$

где γ_1 и γ_2 – квантили распределения для нижнего и верхнего пределов доверительного интервала σ .

РАЗДЕЛ 3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучение условий протекания реакций синтеза купрата бария – иттрия в порошкообразной смеси реагентов

Известно, что получение однофазного купрата бария-иттрия с высокими и воспроизводимыми сверхпроводниковыми свойствами требует достаточно сложных условий синтеза: длительных отжигов, промежуточных измельчений реакционной смеси и др. Изучению условий протекания реакций синтеза купрата бария-иттрия в порошкообразной смеси реагентов посвящено большое количество работ. Цель наших исследований заключалась в их уточнении в наших экспериментальных условиях с использованием доступных в Украине видов сырья.

3.1.1. Результаты дифференциально-термического анализа

На рис. 3.1, 3.2 и 3.3 представлены результаты дифференциально-термического анализа механических смесей $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$, $0,5Y_2O_3 + 2BaO_2 + 3CuO$, $0,5Y_2O_3 + 2Ba(NO_3)_2 + 3CuO$ соответственно.

В смеси, приготовленной с использованием $BaCO_3$, начиная с $600^\circ C$ наблюдается потеря массы, которая связана с выделением CO_2 в результате разложения карбоната бария при его взаимодействии с другими компонентами смеси (рис.3.1). В интервале температур $600 - 1000^\circ C$ потеря массы составляет 11,2%, что практически соответствует расчетному для полного разложения карбоната бария. На кривой ДТА наблюдаются два эндоэффекта, связанные с частичным плавлением барийсодержащих промежуточных продуктов ($830^\circ C$) и перитектическим плавлением синтезированной фазы $YBa_2Cu_3O_x$ ($970^\circ C$). Природа этих эффектов подтверждается, в частности, характером кривых ТГ и ДТА

синтезированного купрата бария-иттрия, приведенных ниже на рис.3.4. Эти эффекты наблюдаются при нагревании всех изучавшихся реакционных смесей. В условиях политермического нагрева изменение массы практически завершается при 930°C, что может служить достаточно хорошим ориентиром для выбора температурного интервала синтеза фазы 123.

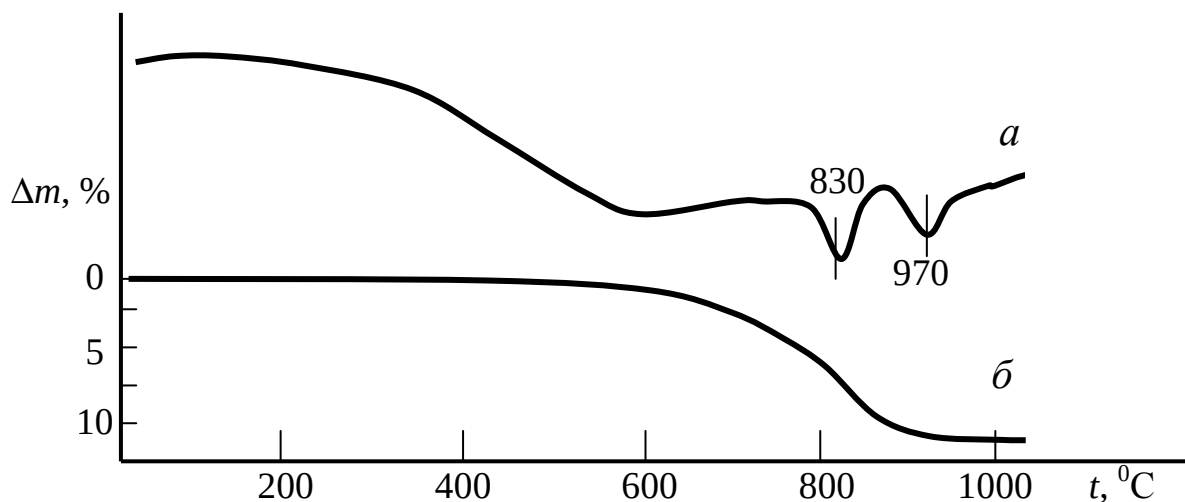


Рис.3.1 Кривая ДТА (а) и ТГ (б) порошкообразной смеси: $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$.

В смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}_2 + 3\text{CuO}$ (рис.3.2) процесс, сопровождающийся потерями массы, начинается при 550°C. Потеря массы в интервале 550 – 600°C связана с выделением O_2 в результате разложения BaO_2 . Последний процесс сопровождается эндоэффектами при 600 и 680°C на кривой ДТА. Эндоэффекты при 840 и 970°C имеют ту же природу (образование барийсодержащих промежуточных бинарных оксидов и перитектическое плавление синтезированного купрата бария-иттрия 123), что и для смеси с участием карбоната бария.

В смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CuO}$ потеря массы начинается при 400°C и завершается выше 700°C (рис.3.3). На кривой ДТА наблюдаются сильные эндотермические эффекты при 580 и 770°C, связанные с плавлением и разложением нитрата бария, а также уже отмечавшиеся ранее эндоэффекты при 840 и 970°C.

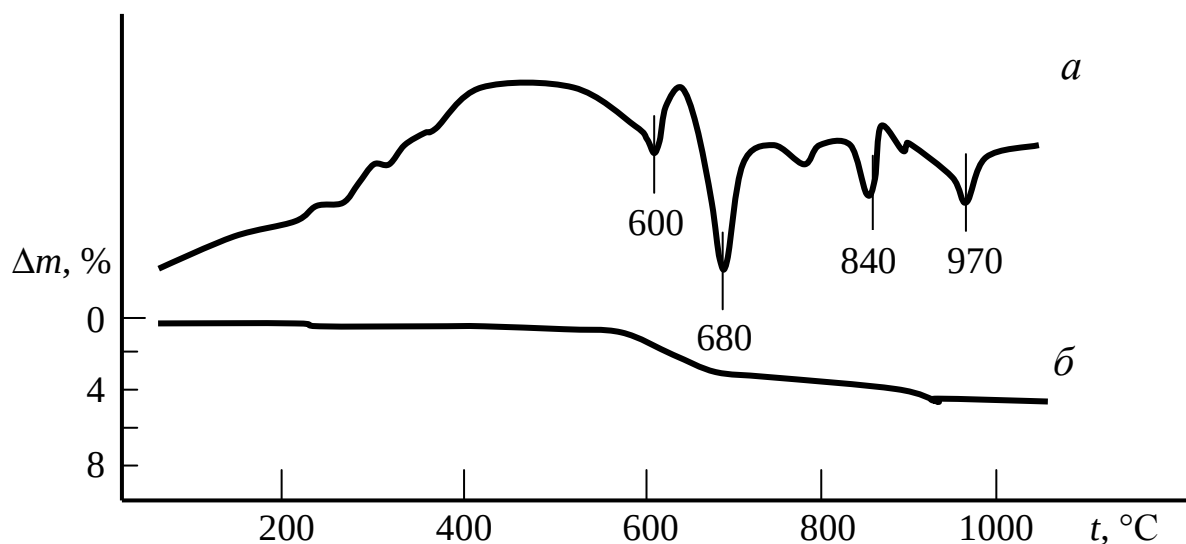


Рис. 3.2. Кривая ДТА (*a*) и ТГ (*б*) порошкообразной смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}_2 + 3\text{CuO}$.

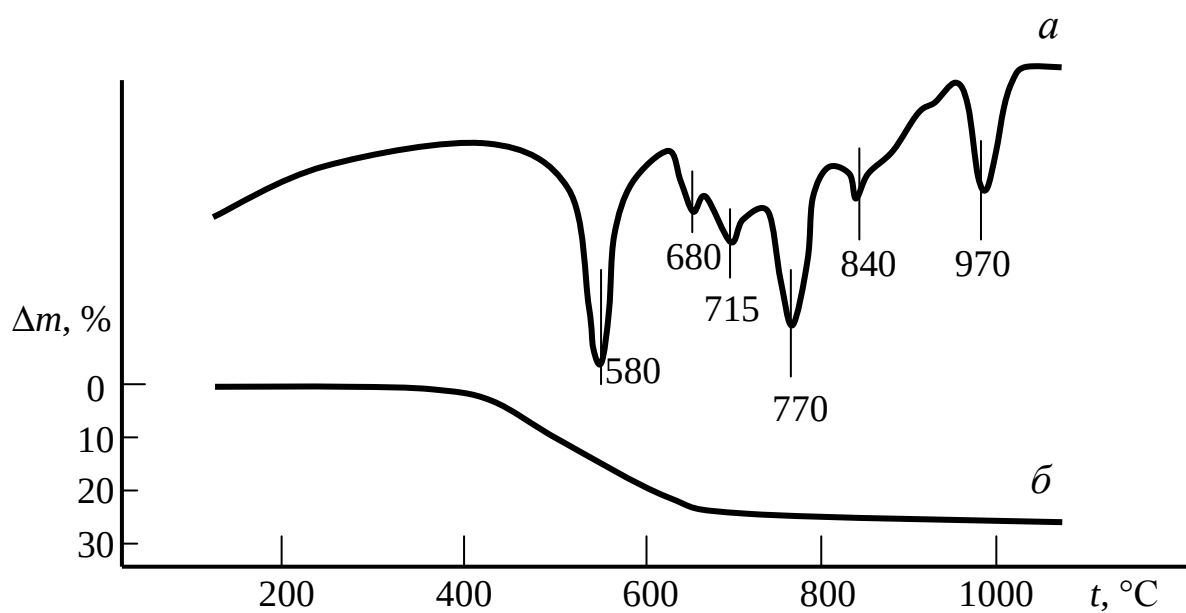


Рис. 3.3. Кривая ДТА (*a*) и ТГ (*б*) порошкообразной смеси: $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CuO}$.

Отметим, что при использовании пероксида и карбоната бария разложение барийсодержащего компонента реакционной смеси завершается значительно ранее, чем в смеси с карбонатом бария. Однако этот факт сам по себе еще не означает, что завершается синтез целевого продукта. Для решения этого вопроса необходимо привлечь данные РФА (раздел 3.1.2.)

На рис. 3.4 приведены кривые ДТА и ТГ конечного продукта реакции $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Имеет место небольшой эндоэффект при 830° , а эндоэффект при температуре 970°C соответствует перитектическому плавлению фазы 123. С повышением температуры наблюдается постепенная потеря массы продукта, объясняемая изменением содержания кислорода в купрате бария-иттрия.

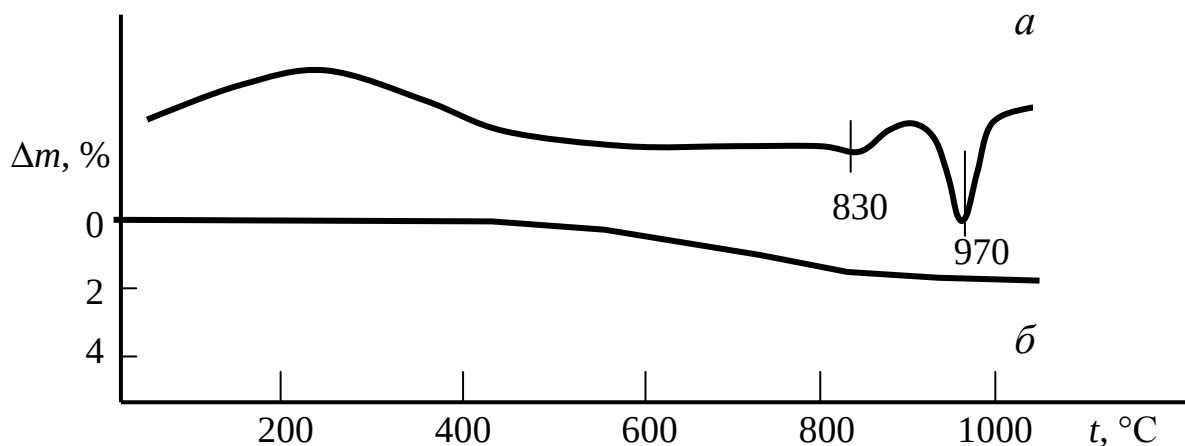


Рис. 3.4. Кривая ДТА (а) и ТГ (б) конечного продукта $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

На рис. 3.5, 3.6 и 3.7 представлены дериватограммы бинарных смесей, отвечающих составам $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, BaCuO_2 , а также смеси $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaO}_2 + \text{CuO}$ для синтеза «зеленой» фазы 211.

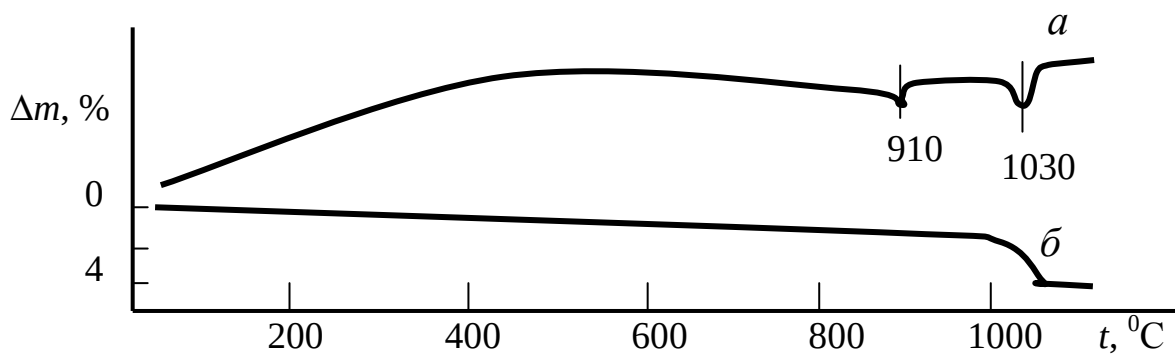


Рис. 3.5. Кривая ДТА (а) и ТГ (б) порошкообразной смеси $\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{CuO}$.

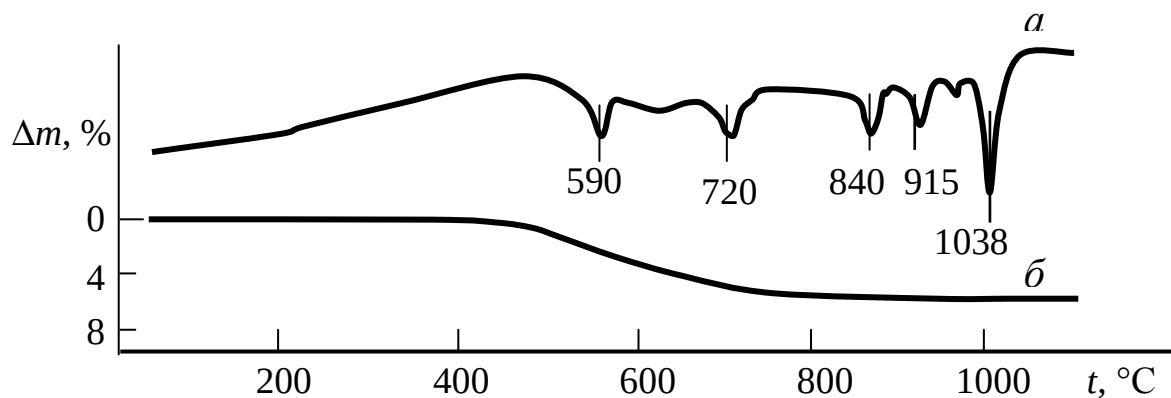


Рис. 3.6. Кривая ДТА (а) и ТГ (б) порошкообразной смеси $\text{BaO}_2 + \text{CuO}$.

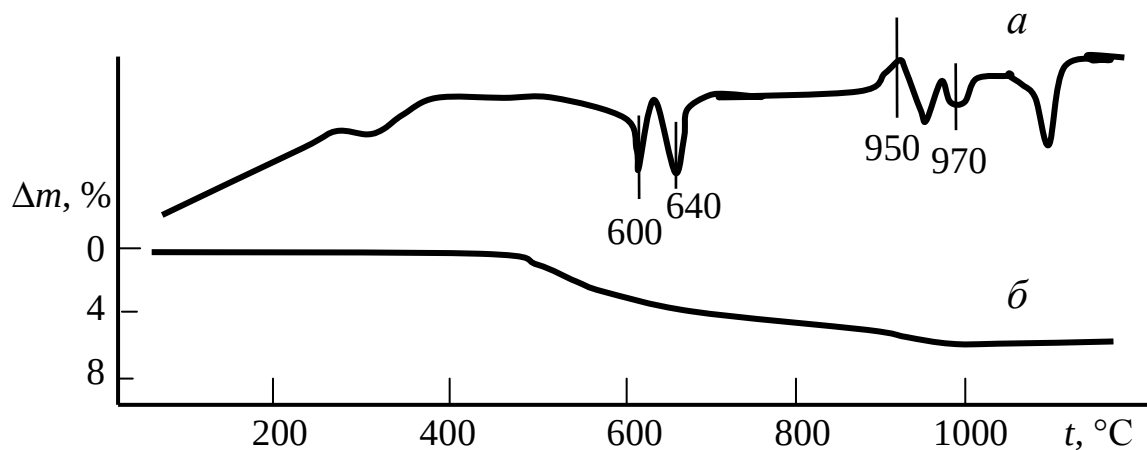


Рис. 3.7. Кривая ДТА (а) и ТГ (б) порошкообразной смеси $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaO}_2 + \text{CuO}$.

Эти дериватограммы использовали для расшифровки дериватограмм на рис. 3.1, 3.2, 3.3 и 3.4.

3.1.2. Результаты рентгенофазового анализа продуктов выдержки при разных температурах

Из данных рентгенофазового анализа, представленных в таблице 3.1, следует, что заметное образование новых фаз в реакционной смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$ начинается при 800°C и сопровождается образованием

наряду с конечным продуктом $YBa_2Cu_3O_x$ промежуточной фазы $BaCuO_2$. (Эти результаты хорошо согласуются с данными дифференциально-термического анализа, согласно которым к 800°C реакционная смесь теряет значительную часть от общей потери массы).

Таблица 3.1

**Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия
в смеси порошков $Y_2O_3 + BaCO_3 + CuO$**

Температура, $^\circ\text{C}$ (выдержка 6 ч)	Фазовый состав реакционной смеси
700	$Y+B+C$
800	$Y+B+C+YBa_2Cu_3O_{7-x}+BaCuO_2$ (значит. кол-во) (мало)
850	$Y+B+C+YBa_2Cu_3O_{7-x}+BaCuO_2+Y_2BaCuO_5$ (преобладает) (мало) (очень мало)
900	$Y+B+C+YBa_2Cu_3O_{7-x}+BaCuO_2+Y_2BaCuO_5+Y_3Ba_2O_7$ (оч. мало) (осн. фаза) (мало) (мало) (оч. мало)
925	$Y+B+C+YBa_2Cu_3O_{7-x}+BaCuO_2+Y_2BaCuO_5+Y_3Ba_2O_7$ (оч. мало) (осн. фаза) (следы) (мало) (мало)
925 (кислород)	$Y+B+C+YBa_2Cu_3O_{7-x}+BaCuO_2+Y_2BaCuO_5+Ba_2Cu_2O_5$ (оч. мало) (осн. фаза) (следы) (оч. мало) (следы)

(Y – Y_2O_3 ; B – $BaCO_3$; C – CuO)

При 850°C фаза $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в реакционной смеси становится преобладающей. В продуктах термообработки присутствуют промежуточные соединения $BaCuO_2$, Y_2BaCuO_5 и исходные компоненты. После термообработки при 900°C реакционная смесь состоит в основном из $YBa_2Cu_3O_x$. Исходные компоненты и промежуточные продукты присутствуют также. Повышение температуры до 925 и 950°C приводит к дальнейшему снижению содержания посторонних фаз, однако при 6-часовой выдержке они не исчезают полностью. В результате термообработки при 980°C наблюдалось заметное плавление реакционной смеси.

Взаимодействие в смеси $0,5Y_2O_3 + 2BaO_2 + 3CuO$ (табл.3.2) начинается значительно раньше – при $600^\circ C$ и сопровождается образованием промежуточной фазы $Ba_2Cu_2O_5$ (на кривой ТГ на рис. 3.2б это отражается потерей массы).

Таблица 3.2

**Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия
в смеси порошков $Y_2O_3 + BaO_2 + CuO$**

Температура, $^\circ C$ (выдержка 6 ч)	Фазовый состав реакционной смеси
600	$Y+B+C+ Ba_2Cu_2O_5$ (мало)
700	$Y+B+C+ BaCuO_2$ (мало)
800	$Y+B+C+ BaCuO_2+ YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5$ (мало) (мало) (мало)
850	$Y+B+C+ BaCuO_2+ YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5$ (мало) (значит.кол-во) (мало)
900	$Y+B+C+ BaCuO_2+ YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5+Y_3Ba_2O_7$ (оч.мало) (мало) (осн.фаза) (следы) (следы)
925	$Y+B+C+ BaCuO_2+ YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5$ (следы) (оч.мало) (осн.фаза) (следы)
925 (кислород)	$Y+B+C+BaCuO_2+ YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5+Ba_2Cu_2O_5$ (оч.мало) (следы) (осн.фаза) (оч.мало) (следы)

$(Y - Y_2O_3; B - BaO_2; C - CuO)$

При $700^\circ C$ образуется фаза $BaCuO_2$. Фаза $YBa_2Cu_3O_x$ появляется в значительном количестве при $800^\circ C$ одновременно с промежуточным соединением Y_2BaCuO_5 . При $850^\circ C$ количество фазы $YBa_2Cu_3O_x$ значительно увеличивается и выше $900^\circ C$ эта фаза становится основной. При этой же температуре появляются следы промежуточной фазы $Y_3Ba_2O_7$, которые исчезают уже при $925^\circ C$. При дальнейшем увеличении температуры фаза $YBa_2Cu_3O_x$ продолжает оставаться основной, появляются следы фазы $Ba_2Cu_2O_5$.

Термообработка порошкообразных смесей $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ и $0,5Y_2O_3 + 2BaO_2 + 3CuO$ в среде кислорода при $925^\circ C$ не приводит к заметному изменению массового состава продуктов нагревания (табл. 3.1 и 3.2).

В таблице 3.3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия, образующихся в смеси $0,5Y_2O_3 + 2Ba(NO_3)_2 + CuO$.

Таблица 3.3

**Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия
в смеси порошков $Y_2O_3 + CuO + Ba(NO_3)_2$**

Температура, $^\circ C$ (выдержка 6ч)	Фазовый состав реакционной смеси
600	Плав
700	$Y+B+C+BaCuO_2+Ba_2Cu_2O_5$ (мало) (мало)
900	$Y+B+C+BaCuO_2+YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5$ (оч.мало) (мало) (осн.фаза) (мало)
925	$Y+B+C+YBa_2Cu_3O_x+Y_2BaCuO_5+BaCuO_2$ (оч.мало) (осн.фаза) (оч.мало) (оч.мало)

(Y – Y_2O_3 ; B – $BaCO_3$; C – CuO)

При $600^\circ C$ происходит плавление нитрата бария. При $700^\circ C$ наблюдается появление промежуточных фаз $BaCuO_2$ и $Ba_2Cu_2O_5$. При $900^\circ C$ появляется основная фаза $YBa_2Cu_3O_x$ и небольшое количество промежуточной фазы Y_2BaCuO_5 . При $925^\circ C$ картина практически не меняется.

Как и в случае первых двух смесей, для получения однофазного продукта состава $YBa_2Cu_3O_x$ необходима термообработка при температуре $900^\circ C$ с длительной выдержкой или несколько циклов нагрева с промежуточными перетирами смеси.

Таким образом, независимо от типа барийсодержащего компонента для получения однофазного продукта, отвечающего составу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ требуется термообработка при температуре выше 900°C с достаточно длительной выдержкой или промежуточными перетираниями реакционной смеси.

3.1.3. Динамика фазообразования по данным РФА

Для определения оптимального времени синтеза фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ были проведены изотермические исследования кинетики фазообразования в смесях исходных порошков. На рис. 3.8 и 3.9 представлены результаты (дифрактограммы и штрих-дифрактограммы) рентгенографического изучения продуктов нагревания смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$ при 900°C в зависимости от времени изотермической выдержки. Съемка проводилась в специальной высокотемпературной приставке к ДРОН-3 непосредственно во время выдержки при высокой температуре. Данные на рис. 3.9 позволяют наглядно сравнить интенсивности дифракционных рефлексов наблюдавшихся фаз.

Анализ полученных данных показал, что заметные количества фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ образуются в течение первых 10-15 минут от начала реакции одновременно с промежуточной фазой BaCuO_2 . Затем в реакционной смеси появляются такие фазы как Y_2BaCuO_5 , $\text{Y}_3\text{Ba}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$. Через 6 часов термообработки фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ становится преобладающей. Далее взаимодействие протекает значительно медленнее. Спустя 14 часов от начала синтеза в реакционной смеси в значительных количествах присутствуют промежуточные фазы BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 и исходные компоненты.

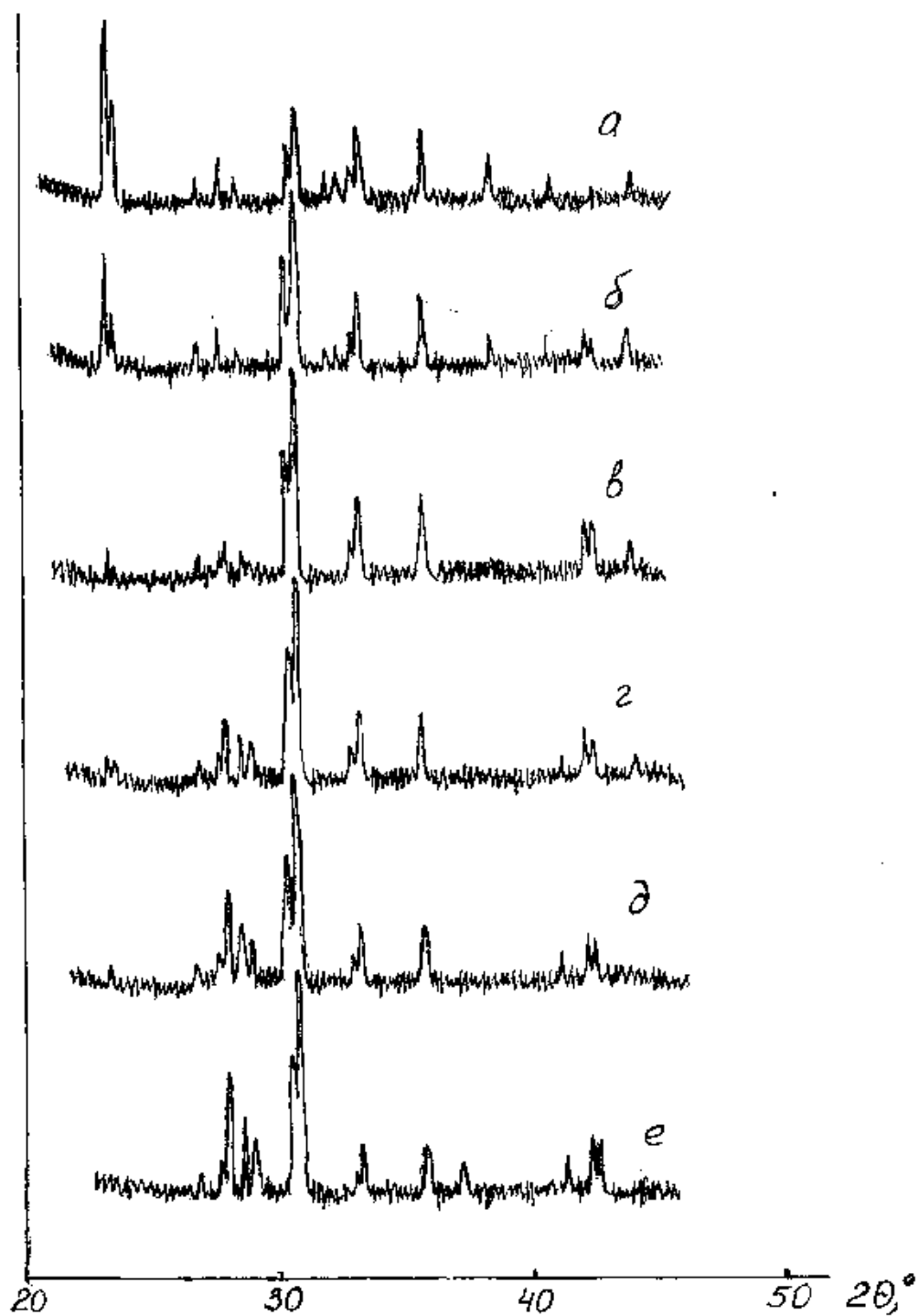


Рис. 3.8. Дифрактограммы продуктов взаимодействия в смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$ при 900°C по данным РФА. Время термообработки, ч.: *a* – 0,25; *б* – 1; *в* – 3; *г* – 6; *д* – 8; *е* – 14.

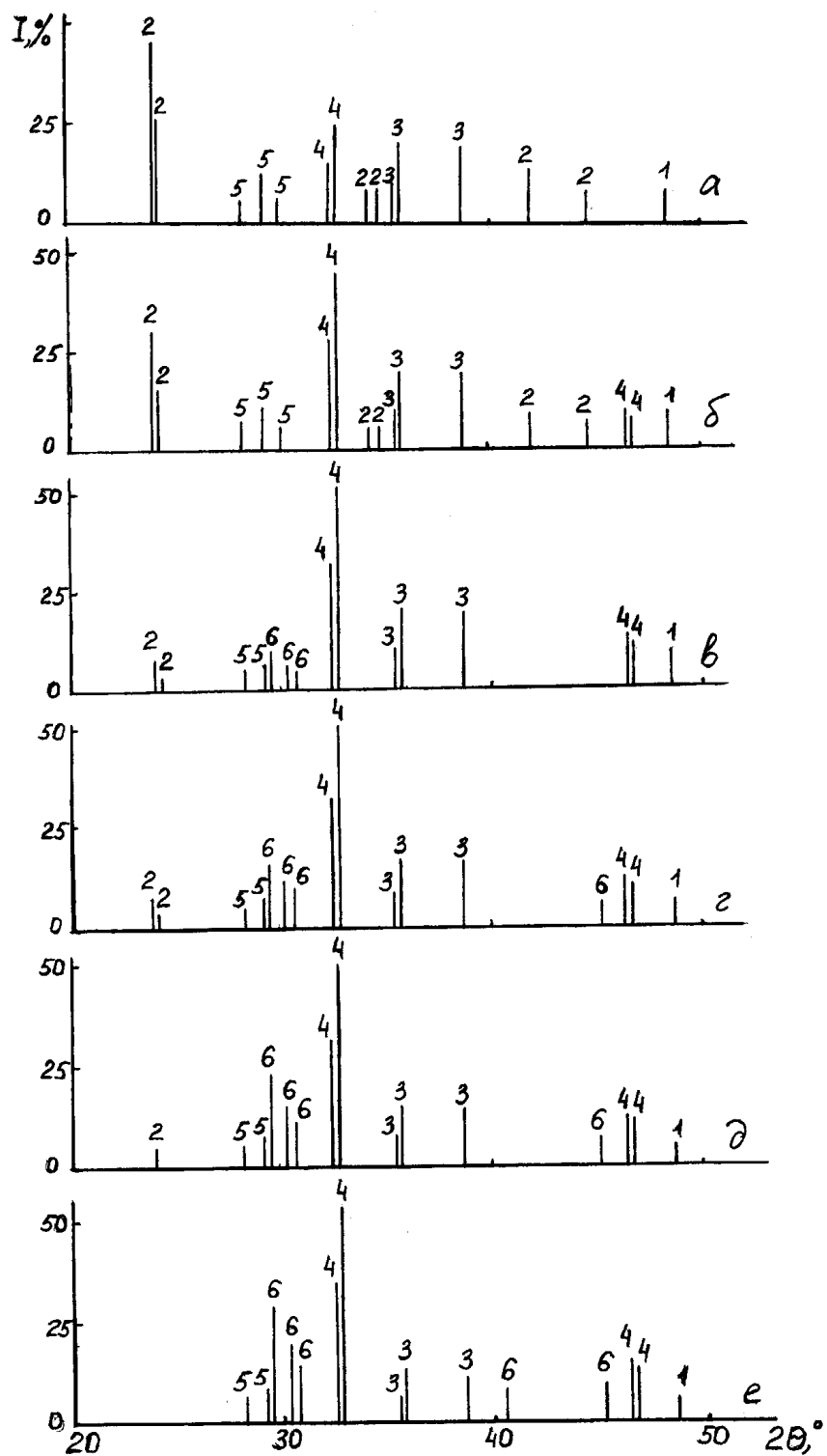


Рис. 3.9. Штрихдифрактограмма продуктов взаимодействия в смеси $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ при $900^\circ C$ по данным РФА.

Время термообработки, ч.: *a* – 0,25; *б* – 1; *в* – 3; *г* – 6; *д* – 8; *е* – 14;

Фазы: 1 – Y_2O_3 ; 2 – $BaCO_3$; 3 – CuO ; 4 – $YBa_2Cu_3O_x$; 5 – $BaCuO_2$; 6 – Y_2BaCuO_5 .

По интенсивностям линий на штрихдифрактограмме строим динамику фазообразования в исходной смеси (рис. 3.10). Интенсивность исходной фазы 2 резко падает в течении 3-х часов выдержки и полностью исчезает к 14-ти часам.

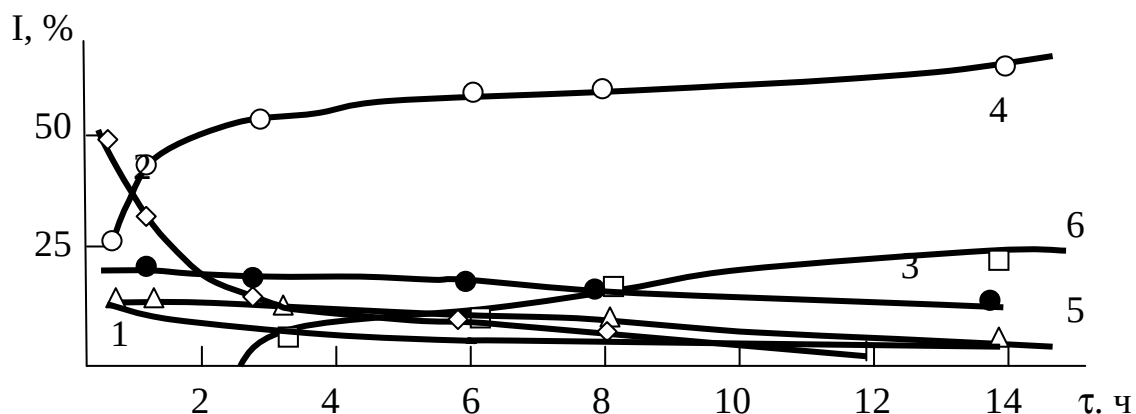


Рис. 3.10. Динамика фазообразования в смеси $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ при $900^\circ C$. Фазы: 1– Y_2O_3 ; 2 – $BaCO_3$; 3 – CuO ; 4 – $YBa_2Cu_3O_x$; 5 – $BaCuO_2$; 6– Y_2BaCuO_5 .

На рис. 3.11 и 3.12 показана кинетика фазообразования в смеси $Y_2O_3 + BaO_2 + CuO$. Видно, что и в этом случае фаза $YBa_2Cu_3O_x$ образуется в реакционной смеси в течение первых 10-15 минут от начала реакции одновременно с промежуточной фазой $BaCuO_2$. Затем в реакционной смеси появляются другие промежуточные фазы, а количество фазы $YBa_2Cu_3O_x$ растет, проходя через максимум при выдержке 3-6 часов (рис. 3.13).

Таким образом, образование фазы $YBa_2Cu_3O_x$ в порошкообразной смеси протекает ступенчато, через ряд стадий, в ходе которых образуются промежуточные соединения.

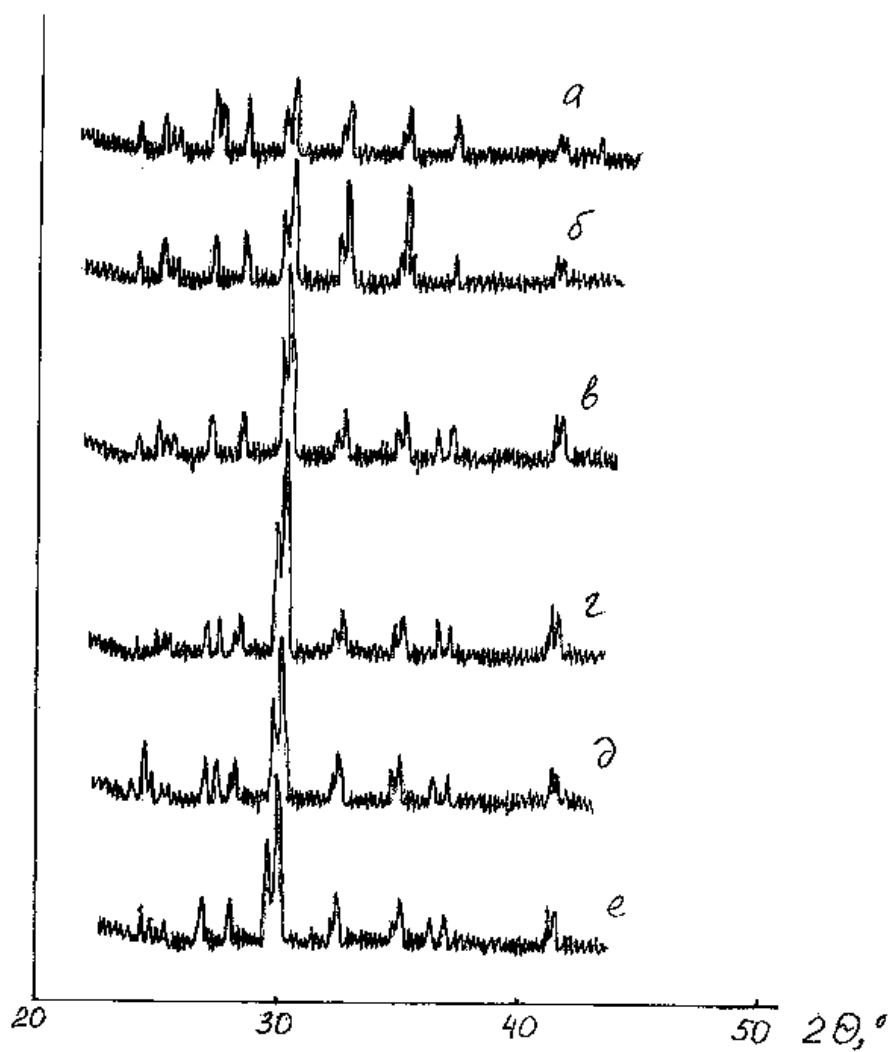


Рис. 3.11. Дифрактограммы продуктов взаимодействия в смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}_2 + 3\text{CuO}$ при 900°C по данным РФА.
Время, ч: $a - 0,25$; $b - 1$; $в - 3$; $г - 6$; $д - 12$; $e - 16$.

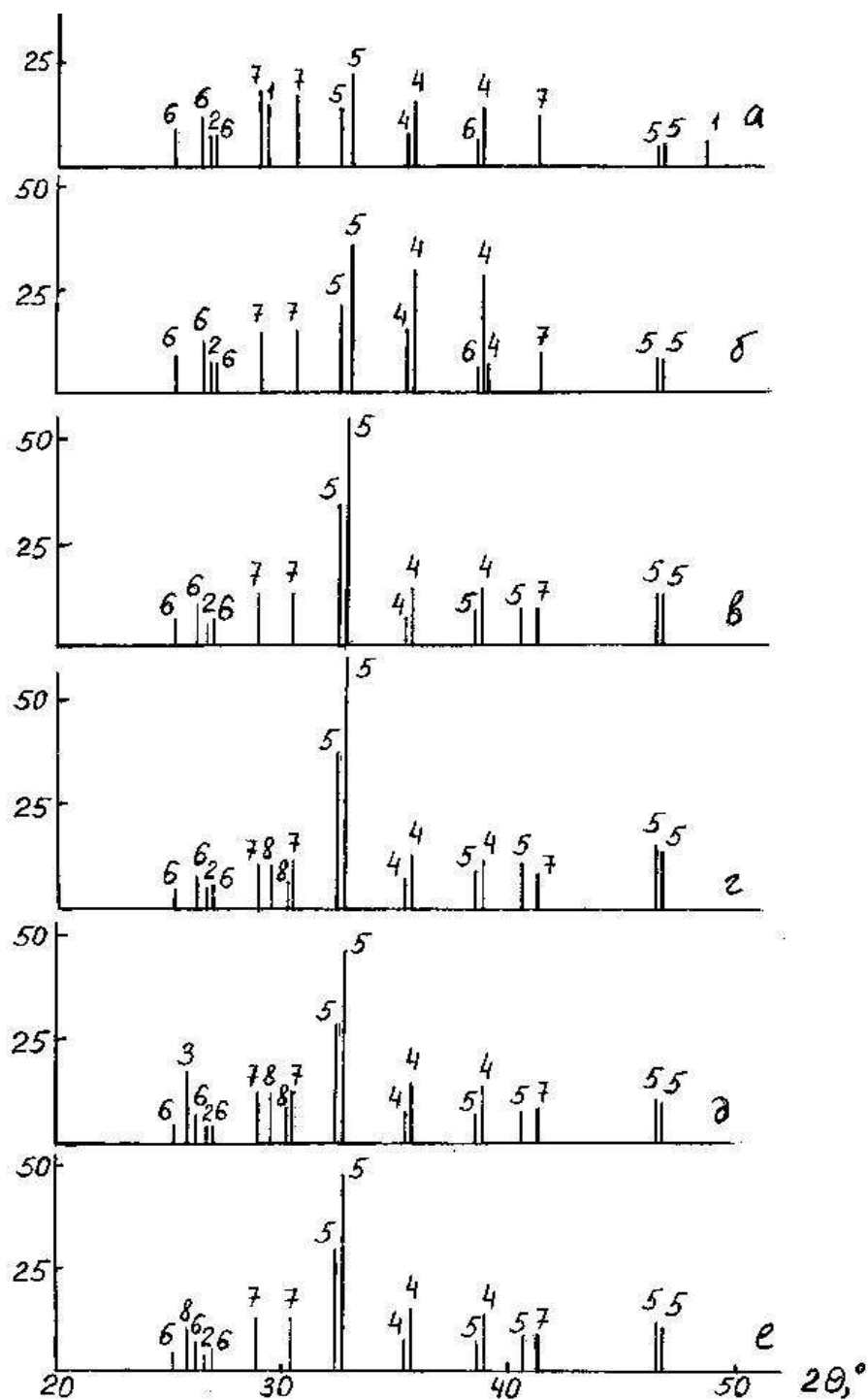


Рис. 3.12. Штрихдифрактограмма продуктов взаимодействия в смеси $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaO}_2 + 3\text{CuO}$ при 900°C по данным РФА.

Время, ч: $a - 0,25$; $б - 1$; $в - 3$; $г - 6$; $д - 12$; $е - 16$.

Фазы: 1 – Y_2O_3 ; 2 – BaO_2 ; 3 – BaO ; 4 – CuO ; 5 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; 6 – BaCuO_2 ; 7 – $\text{Y}_3\text{Ba}_2\text{O}_7$; 8 – Y_2BaCuO_5 .

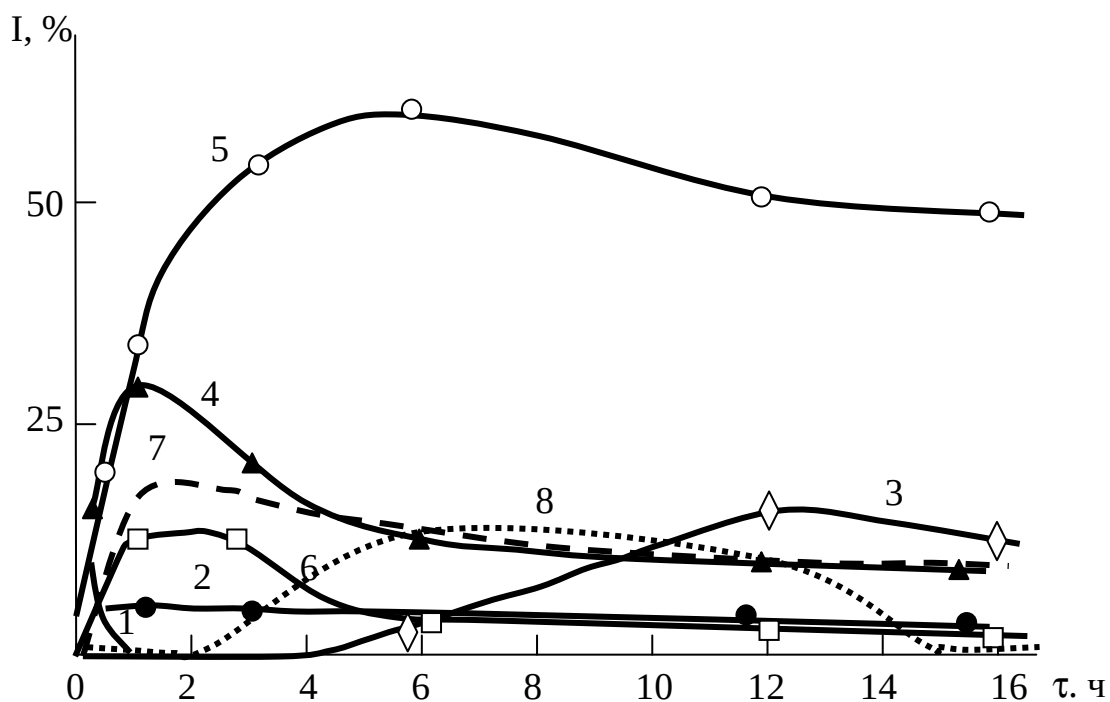


Рис. 3.13. Динамика фазообразования в смеси $0,5Y_2O_3 + 2BaO + 3CuO$ при $900\text{ }^{\circ}C$. Фазы: 1 – Y_2O_3 ; 2 – BaO_2 ; 3 – CuO ; 4 – $YBa_2Cu_3O_x$; 5 – $BaCuO_2$; 6 – $Y_3Ba_2O_7$; 7 – Y_2BaCuO_5 .

Формирование однофазного продукта идет медленно. Как показывает эксперимент, получению однофазного продукта способствует повторный синтез ($900\text{--}950^{\circ}C$) измельченного и перемешанного под слоем спирта синтезированного материала.

На рис. 3.14. представлена дифрактограмма фазы $YBa_2Cu_3O_x$ полученной из смеси $Y_2O_3 + BaCO_3 + CuO$ при $930^{\circ}C$. Суммарная длительность изотермической выдержки составляла 60 часов. Количество промежуточных измельчений – 5. Параметры решетки: $a = 3,83\text{ }\text{\AA}$; $b = 3,89\text{ }\text{\AA}$; $c = 11,67\text{ }\text{\AA}$.

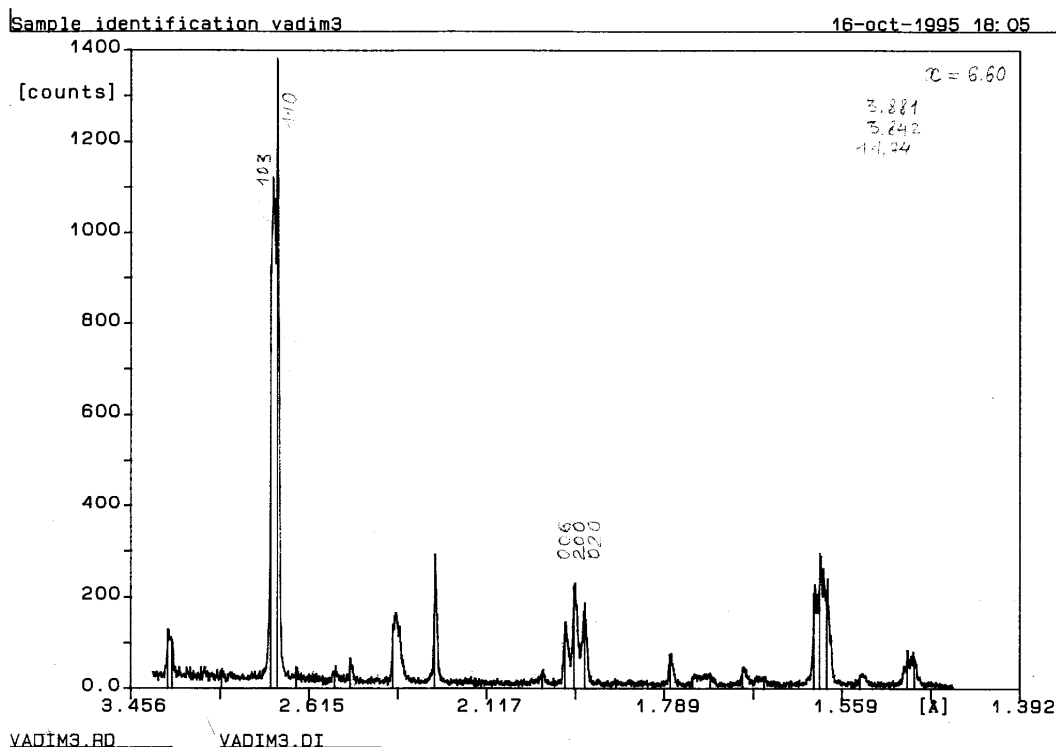


Рис. 3.14. Дифрактограмма конечного продукта – фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Рентгенографически однофазный материал состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ был получен из шихты, приготовленной с использованием BaO_2 . Время выдержки при максимальной температуре (930°C) составляло 60 часов, количество промежуточных измельчений – 5.

Использование в качестве барийсодержащего компонента $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ требует дополнительной изотермической выдержки в температурном интервале $550\text{--}600^\circ\text{C}$ для исключения плавления нитрата бария. Отклонения от выбранного режима нагрева приводят к появлению расплава. При этом наблюдается растекание его по поверхности подложки и интенсивное взаимодействие с ней. В связи с этим, смеси с нитратом бария не удалось изучить из-за интенсивного плавления $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 580°C .

Результаты полного химического анализа различных партий образцов купрата бария-иттрия приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Результаты химического анализа образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

№ партии	Содержание, г-ат/моль				
	Y	Ba	Cu	CO ₂	Кислород
из карбоната бария					
1.	0,966	1,969	3	0,13	6,73
2.	1,007	2,012	3	0,12	6,91
3.	1,050	1,896	3	0	6,90
4.	1,002	2,008	3	0	6,95
из пероксида бария					
1.	0,997	2,026	3	0,13	6,82
2.	0,998	2,011	3	0	6,91
3.	1,005	2,022	3	0	6,92

При растворении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в кислотах выделяется кислород, часто с примесью CO_2 (объем выделяющихся газов определяли на кальциметре, состав газов – на газоанализаторе «Флюорит»). Углекислоту в «карбонатных» образцах логично было связать с неполнотой разложения карбоната бария при синтезе материала. Но, некоторое количество CO_2 обнаружено также в перекисных образцах, из чего следует, что CO_2 может поглощаться образцом из окружающей среды во время синтеза и последующего охлаждения.

3.2 Изучение механизма развития реакционной зоны в модельных условиях

Как из многочисленных литературных данных, так и из наших результатов изучения синтеза в порошкообразных смесях реагентов (раздел 3.1) следует, что образование оксидного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при твердофазном синтезе протекает ступенчато с образованием промежуточных фаз и требует достаточно длительных отжигов при высоких температурах.

Именно многокомпонентность и многофазность рассматриваемой системы является одной из причин трудностей, возникающих при получении однофазного продукта состава $YBa_2Cu_3O_x$.

Для более глубокого понимания процессов синтеза сверхпроводников на основе $YBa_2Cu_3O_x$ были проведены исследования по физико-химическому моделированию развития реакционной зоны при взаимодействиях различных соединений в системе $Y_2O_3 - BaO - CuO$. Для этого твердофазные взаимодействия изучали в модельных условиях – методом контактных отжигов диффузионных пар.

Составы диффузионных пар подбирали, исходя из возможности получения как целевого продукта – фазы 123, так и промежуточных фаз, образующихся при взаимодействии в изучаемой системе. Кроме того приходилось учитывать и экспериментальную возможность получения достаточно плотно компактированных таблеток исходных реагентов. Например, простой оксид BaO практически невозможно применять для контактных отжигов ввиду его «расползания» (потери компактности и увеличения объема) при взаимодействии с CO_2 и H_2O .

В качестве компонентов диффузионных пар использовали плотно спеченные образцы Y_2O_3 (горячепрессованные при $1700^\circ C$) и CuO , а также сложные оксиды, которые могут появляться в качестве промежуточных продуктов при синтезе фазы 123. По условиям триангуляции системы $BaO - Y_2O_3 - CuO$ [42, 45] такими фазами являются $BaCuO_2$ и Y_2BaCuO_5 . Кроме того изучались диффузионные пары, соответствующие разрезам фазовой диаграммы, в которых возможно по условиям стехиометрии образование в качестве целевого продукта фазы 123: $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$, а также $Y_2Ba_4O_7 - CuO$.

Разрезы фазовой диаграммы, соответствующие выбранным для исследования парам, из которых видны возможные продукты реакций при взаимодействии, показаны на рис.3.15.

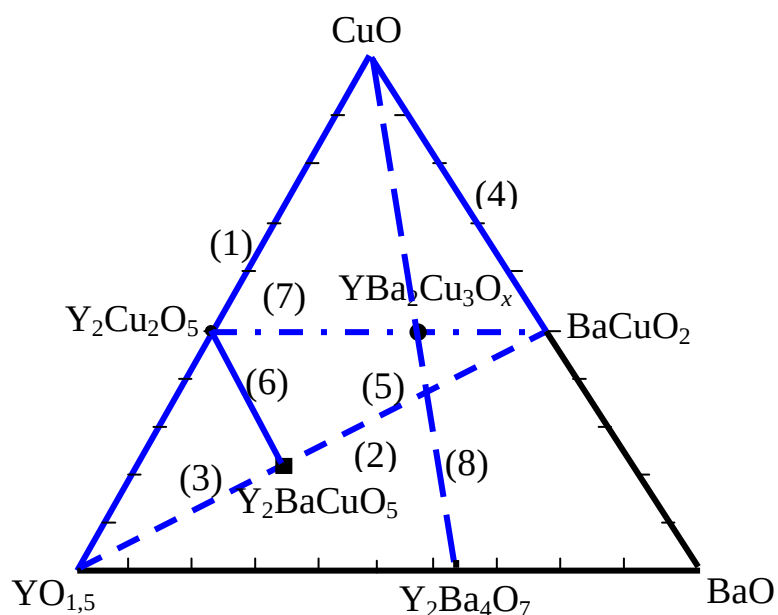


Рис. 3.15. Разрезы фазовой диаграммы системы BaO – YO_{1,5} – CuO, изучавшиеся методом диффузионных пар (выделены синим цветом).

Синтез сложных оксидов проводили по керамической технологии с несколькими промежуточными перетираниями и перепрессовками. Окончательно образцы в виде дисков диаметром 10 или 15 мм и толщиной 3–7 мм прессовали под давлением $50 \pm 5 \text{ кг/см}^2$ и затем спекали.

Условия синтеза и спекания керамических образцов для диффузионных пар, а также значения их гидростатической плотности приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

**Условия получения керамических образцов – компонентов
диффузионных пар**

Соединения	Условия синтеза		Условия спекания		Гидростатическая плотность	
	Температура, °С	Время, ч	Температура, °С	Время, ч	г/см ³	% от теорет.
CuO	—	—	950	2	5,85	92
Y ₂ O ₃	—	—	1700	2	4,80	99
BaCuO ₂	930	3	950	7,5	4,25	84
Y ₂ Cu ₂ O ₅	950	2	1140	2	5,12	97
Y ₂ Ba ₄ O ₇	950	4	1100	8		
Y ₂ BaCuO ₅	1050	4	1100	2,5	5,98	96

Из указанных образцов составляли диффузионные пары разного типа, перечисленные в табл.3.6.

Таблица 3.6

**Составы диффузионных пар и температурный интервал
диффузионных отжигов**

Диффузионная пара	Интервал температур, °С	Максимальное время отжига, ч
(1) $Y_2O_3 - CuO$	900-1000	100
(2) $Y_2O_3 - BaCuO_2$	900-980	72
(3) $Y_2O_3 - Y_2BaCuO_5$	900-980	72
(4) $CuO - BaCuO_2$	900-980	72
(5) $BaCuO_2 - Y_2BaCuO_5$	900-980	72
(6) $Y_2Cu_2O_5 - Y_2BaCuO_5$	900-980	72
(7) $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$	900-980	100
(8) $Y_2Ba_4O_7 - CuO$	850-900	24

Изотермические отжики диффузионных пар проводили на воздухе в камерной печи с силитовыми нагревателями при температурах, указанных в таблице 3.6. Температурные интервалы исследований подбирали из условий достаточно высокой скорости взаимодействия и отсутствия плавления реагирующих веществ. Для обеспечения лучшего контакта между таблетками исследуемых пар, применяли грузики из нержавеющей стали постоянного веса (до 250 г).

3.2.1. Определение лимитирующей стадии реакции из кинетических данных

Для комплексного изучения твердофазных реакций значительный интерес представляют данные по кинетике взаимодействия. Опыты с диффузионными парами дают возможность и в этой области получить содержательную информацию, которую не может дать изучение реакций в смесях порошков.

На рис.3.16 показаны кинетические кривые, полученные путем промежуточных взвешиваний таблеток диффузионных пар $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$ (а) и $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ (б) в процессе их отжига в изотермических условиях. Слои продуктов в обеих системах образуются на поверхности таблетки $Y_2Cu_2O_5$, масса которой возрастает.

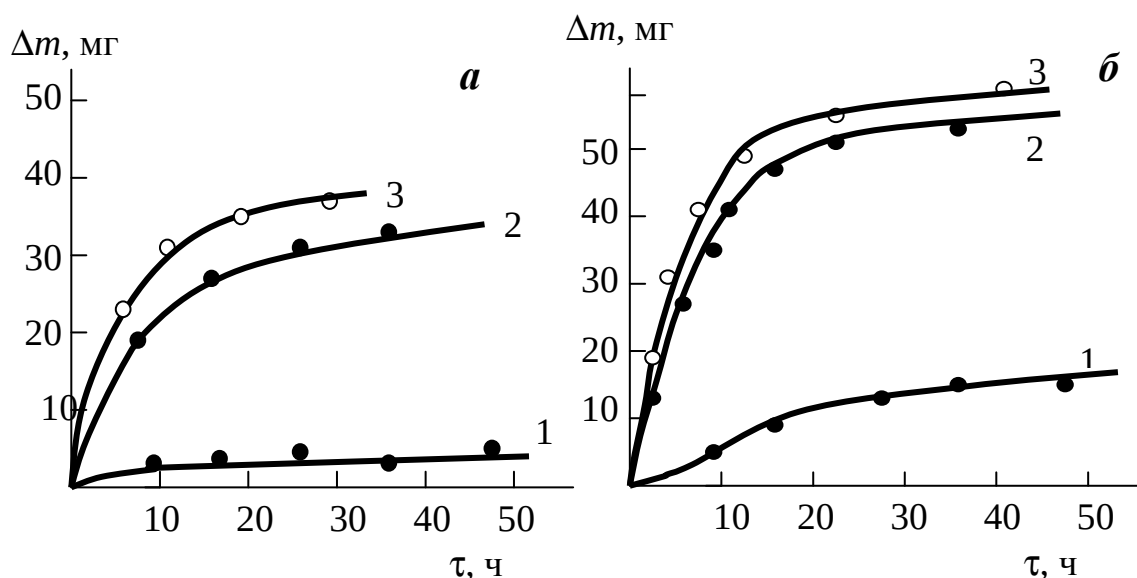


Рис. 3.16. Зависимости изменения масс таблеток $Y_2Cu_2O_5$ от времени диффузионного отжига при взаимодействии в системах:

а - $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$. Температура, °C: 1 – 900, 2 – 950, 3 – 980;

б - $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$. Температура, °C: 1 – 900, 2 – 940, 3 – 960.

Кинетические данные позволяют прежде всего определить характер лимитирующей стадии реакции: собственно химическая реакция на поверхности раздела фаз, зародышеобразование фазы продукта или диффузия через слой продукта реакции. В случае чаще всего встречающегося лимитирования скорости реакции диффузией кинетика роста плоского слоя продукта подчиняется параболическому закону:

$$x^2 = 2k \cdot \tau,$$

где: k – константа скорости параболического роста, m^2/c ;

τ – время, с;

x – толщина слоя, м.

Поскольку толщина x пропорциональна изменению массы продукта, можно использовать также уравнение:

$$(\Delta m)^2 = 2k_p \cdot \tau.$$

где: Δm – изменение массы таблетки покрываемого реагента в результате реакции, г;

k_p – константа скорости параболического роста, $\text{г}^2/(\text{см}^2\text{с})$.

На рис.3.17 представлена кинетика роста слоя продукта реакции в параболической системе координат Δm^2 – τ при взаимодействиях $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaCuO_2 (а); $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (б). Из прямолинейного вида кинетических зависимостей следует, что скорость реакции подчиняется параболическому закону.

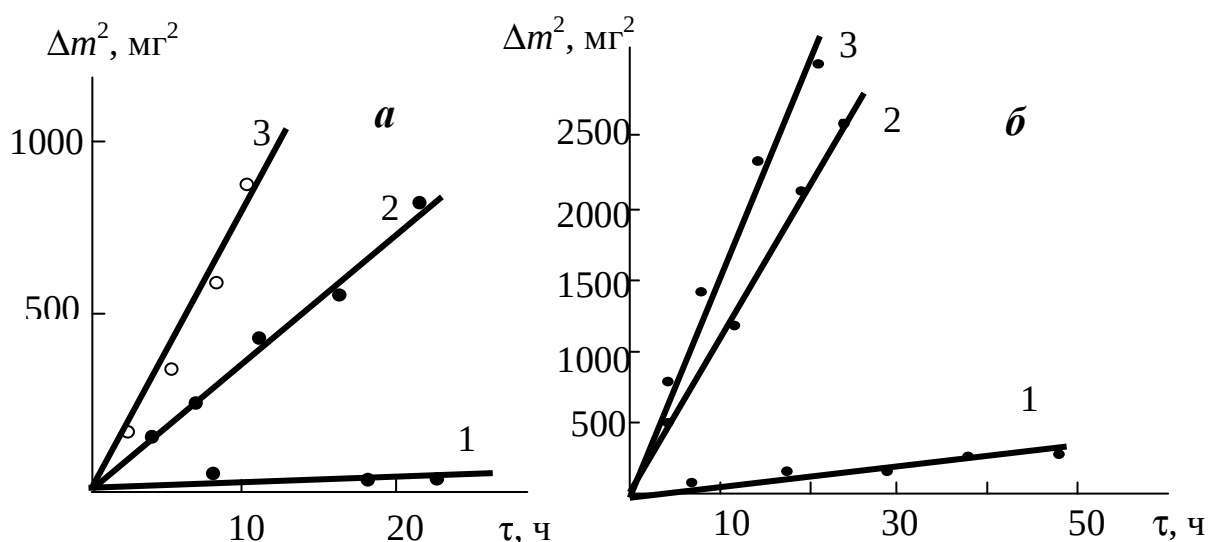


Рис.3.17. Кинетика роста плоского слоя продукта реакции при взаимодействии таблеток в параболической системе координат:

а - $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 . Температура, $^\circ\text{C}$: 1 – 900, 2 – 950, 3 – 980;

б - $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Температура, $^\circ\text{C}$: 1 – 900, 2 – 940, 3 – 960.

Параболический характер кинетики доказывает, что скорость реакции лимитируется диффузией, которая состоит в переносе составляющих диффундирующего компонента через слой продукта.

3.2.2. Изучение направления диффузионного переноса

Прежде всего результаты контактных отжигов были использованы для определения направления диффузионного переноса.

После диффузионных отжигов таблетки исследуемых пар разделялись в большинстве случаев по поверхностям между образовавшимся слоем продуктов реакции на стороне покрываемого реагента и другим исходным веществом. (В ряде случаев разделение таблеток происходило более сложным образом – по некоторой поверхности внутри слоя продукта взаимодействия). За направлением переноса вещества при взаимодействии следили по изменению масс таблеток, а также по положению образовавшегося слоя продукта относительно первоначальной поверхности раздела. Меченой служила свободная поверхность таблетки большего диаметра.

В качестве примера в табл. 3.7 приведены результаты промежуточных взвешиваний таблеток в системе $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$. Из этих данных видно примерное соответствие потери массы одной таблетки и увеличение массы другой. Это свидетельствует об отсутствии существенных потерь вещества в связи с возможным испарением в процессе отжига или механическими потерями при взвешивании таблеток.

Таблица 3.7

Результаты промежуточных взвешиваний таблеток в системе

$Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$ при $980^\circ C$

Время отжига, ч	Изменение массы таблетки, г (+) – привес; (-) – убыль массы	
	$Y_2Cu_2O_5$	$BaCuO_2$
До отжига	0	0
20	+ 0,05251	- 0,05413
36,1	+ 0,05878	- 0,06195
52	+ 0,06176	- 0,06300

На рис. 3.18 схематически показаны положения слоев продуктов взаимодействия, наблюдавшиеся после достаточно длительных отжигов различных диффузионных пар. Эти наблюдения дают представление о направлении переноса вещества при реакции.

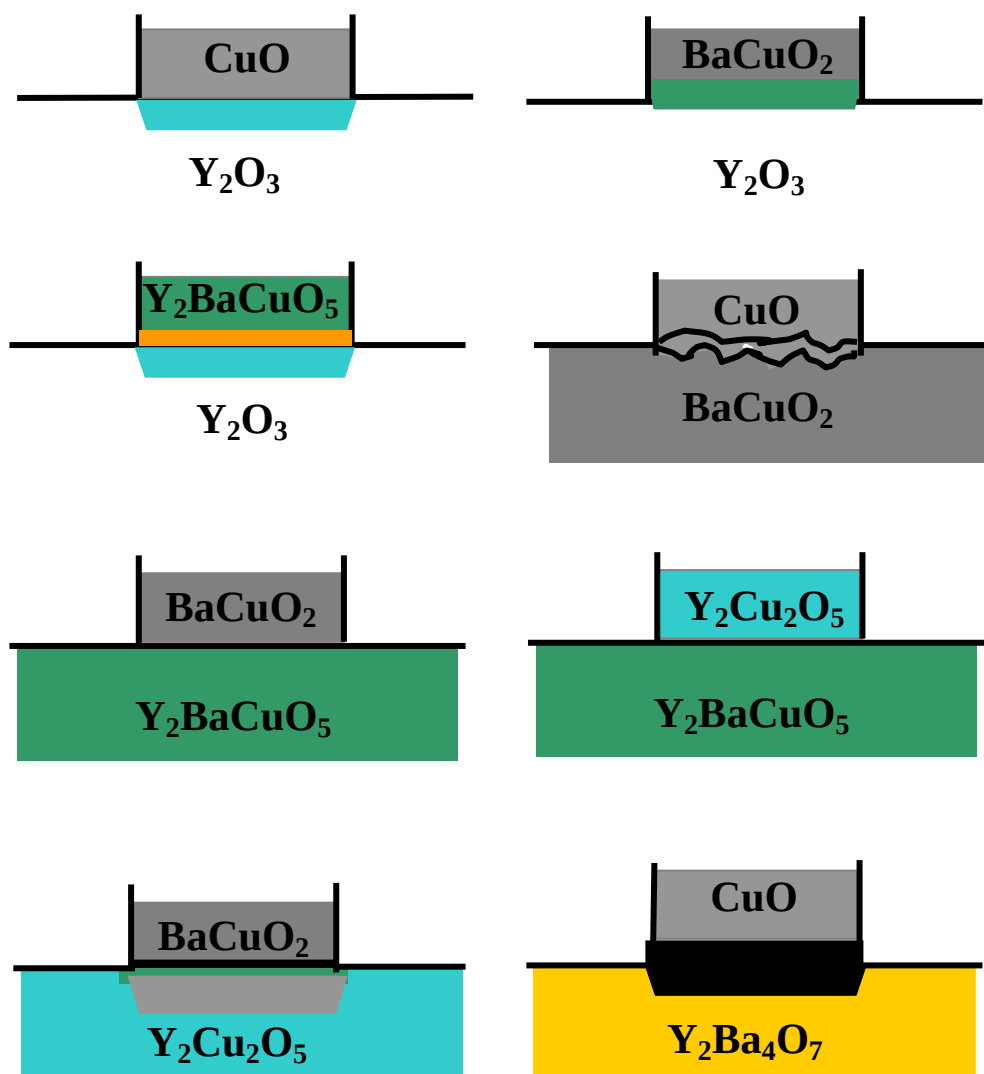


Рис. 3.18. Схемы положений слоев продуктов взаимодействия после отжигов изучавшихся диффузионных пар.

В системах $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ не наблюдалось каких-либо систематических изменений массы компонентов диффузионных пар, что свидетельствует о практическом отсутствии взаимодействия. Вывод о низкой реакционной активности зеленой фазы Y_2BaCuO_5 связан с особенностями ее положения в системе (рис.1.8). В соответствии с триангуляцией тройной системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$ взаимодействие Y_2BaCuO_5 с

$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ может приводить к разложению на простые оксиды, что мало вероятно, особенно учитывая высокую реакционную активность оксида меди CuO . Трудность протекания взаимодействия в системе $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ с образованием $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ связана с низкой диффузионной подвижностью Ba и является важным фактором синтеза конечного продукта – сверхпроводниковой фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

В системе $\text{CuO} - \text{BaCuO}_2$ наблюдается достаточно интенсивное плавление в реакционной зоне даже при минимальной температуре синтеза 900°C .

В системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaCuO}_2$ положение слоя продукта соответствует практически одностороннему переносу вещества в сторону BaCuO_2 , но при разделении исходных реагентов, он обычно оставался на сторонах обеих таблеток.

В системах $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{CuO} - \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ положение слоя соответствовало одностороннему переносу вещества в сторону реагента, масса которого при отжиге увеличивалась (Y_2O_3 в первой и второй системах, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ – в третьей). После отжигов пары $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ на стороне Y_2BaCuO_5 (масса которой снижалась за счет реакционного переноса) визуально наблюдалось изменение окраски зеленого реагента на коричнево-бежевую на некоторую его глубину. Чрезвычайно интенсивное взаимодействие наблюдалось в системе $\text{CuO} - \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$. Уже при 880°C за 10–20 часов отжига образуется слой продукта толщиной более 1 мм. Слой образуется на стороне $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$, но за счет увеличения мольного объема поднимается над исходной поверхностью раздела.

При взаимодействии $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaCuO_2 образуются достаточно толстые (до 2 мм) слои продукта. Принимая во внимание значительно более низкую диффузионную подвижность самого крупного из трех катионов – бария по сравнению с иттрием и особенно медью, в диффузионно контролируемой реакции следовало ожидать преимущественного переноса компонентов Y_2O_3 и CuO в сторону BaCuO_2 . Однако экспериментально наблюдаемое положение слоя продукта относительно исходной свободной поверхности свидетельствует в пользу противоположного направления переноса вещества при реакции. Это же

подтверждают и результаты гравиметрического контроля (табл.3.7): наблюдается увеличение массы таблетки $Y_2Cu_2O_5$ и снижение массы $BaCuO_2$, а не наоборот. Это однозначно свидетельствует о преимущественном, если не одностороннем, переносе вещества в изучаемой системе от купрата бария к купрату иттрия.

Более детальную информацию о положении диффузионных слоев дают микрофотографии, снятые с продольных шлифов, а также со сколов компонентов диффузионных пар. Фрагменты таблеток, составлявших диффузионную пару, шлифовали и полировали для получения сечения вдоль направления реакционной зоны.

Шлифы фотографировали на оптическом металлографическом микроскопе МИМ-8. На рис.3.19 приведена микрофотография диффузионной зоны при взаимодействии Y_2O_3 с $BaCuO_2$. Фазовая граница продукт реакции – покрываемый реагент легко наблюдается даже на непротравленном шлифе в виде четкой линии, параллельной исходной поверхности контакта компонентов. Геометрически правильные границы слоя Y_2BaCuO_5 связаны, видимо, с высокой плотностью (99% теоретической) горячепрессованной керамики Y_2O_3 , применявшейся в данной диффузионной паре.

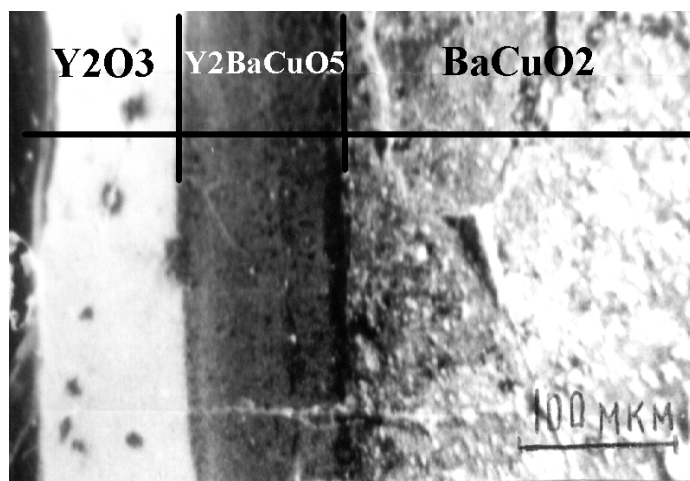


Рис. 3.19. Диффузионная реакционная зона при взаимодействии Y_2O_3 – $BaCuO_2$; температура диффузионного отжига $980^{\circ}C$; время 50 ч.

На рис. 3.20 представлена фотография фрагмента скола таблетки покрываемого реагента в диффузионной паре $Y_2Cu_2O_5$ – $BaCuO_2$. Образовавшийся при отжиге диффузионный слой темно-серого цвета не

такой плотный, как на рис. 3.19 – очевидно, из-за меньшей плотности исходной керамики по сравнению с плотностью горячепрессованного образца Y_2O_3 . Тем не менее, он выглядит более плотным, чем сечение исходной таблетки $Y_2Cu_2O_5$. Граница слоя не является геометрически правильной, что также отличает этот слой от выращенного на горячепрессованной таблетке.



Рис. 3.20. Диффузионная реакционная зона в результате взаимодействия $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$ при температуре $900^{\circ}C$.

Микроскопические наблюдения показывают, что в системе $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$ образовавшийся при отжиге диффузионный слой не остается полностью на стороне одной из таблеток – $Y_2Cu_2O_5$. Большая и более плотная его часть остается на $Y_2Cu_2O_5$, однако небольшая часть слоя после разделения остается на таблетке $BaCuO_2$.

Кроме направления переноса, для понимания строения диффузионной реакционной зоны существенно изучить фазовый состав образующихся продуктов.

3.2.3. Фазовый состав продуктов в реакционной зоне

Для определения фазового состава продуктов в зоне взаимодействия использовали послойный рентгенофазовый анализ. Порошки, полученные сошлифовыванием диффузионной зоны в разных местах по толщине слоя, подвергали анализу на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (K_{α} -излучение меди). Результаты рентгенофазового анализа порошкообразного материала, а также результаты определения направления диффузионного переноса приведены в табл.3.8.

Таблица 3.8

Фазовый состав продуктов реакции на плоской поверхности контакта реагентов

Диффузионная пара	Покрываемый реагент	Фазовый состав слоя продукта на поверхности покрываемого реагента
Y_2O_3-CuO	Y_2O_3	$Y_2Cu_2O_5$
$Y_2O_3-BaCuO_2$	$BaCuO_2$	Y_2BaCuO_5
$Y_2O_3-Y_2BaCuO_5$	Y_2O_3	$Y_2Cu_2O_5$ (на стороне Y_2O_3) и Y_2BaO_4 (на стороне Y_2BaCuO_5)
$CuO-BaCuO_2$	Плавление в зоне взаимодействия	
$BaCuO_2-Y_2BaCuO_5$	Взаимодействия не наблюдается	
$Y_2Cu_2O_5-Y_2BaCuO_5$	Взаимодействия не наблюдается	
$Y_2Cu_2O_5-BaCuO_2$	$Y_2Cu_2O_5$	$Y_2Cu_2O_5$, $YBa_2Cu_3O_x$, Y_2BaCuO_5 ,
$CuO-Y_2Ba_4O_7$	$Y_2Ba_4O_7$	$YBa_2Cu_3O_x$

В качестве примера на рис. 3.21 приведена дифрактограмма продукта взаимодействия в паре Y_2O_3-CuO . После диффузионных отжигов пары Y_2O_3-CuO таблетки легко разделялись. Образующийся слой продукта, имеющий интенсивно голубую окраску, можно было отчетливо наблюдать визуально на контактной поверхности Y_2O_3 . Дифрактограмма идентифицирует продукт взаимодействия как однофазный купрат иттрия $Y_2Cu_2O_5$.

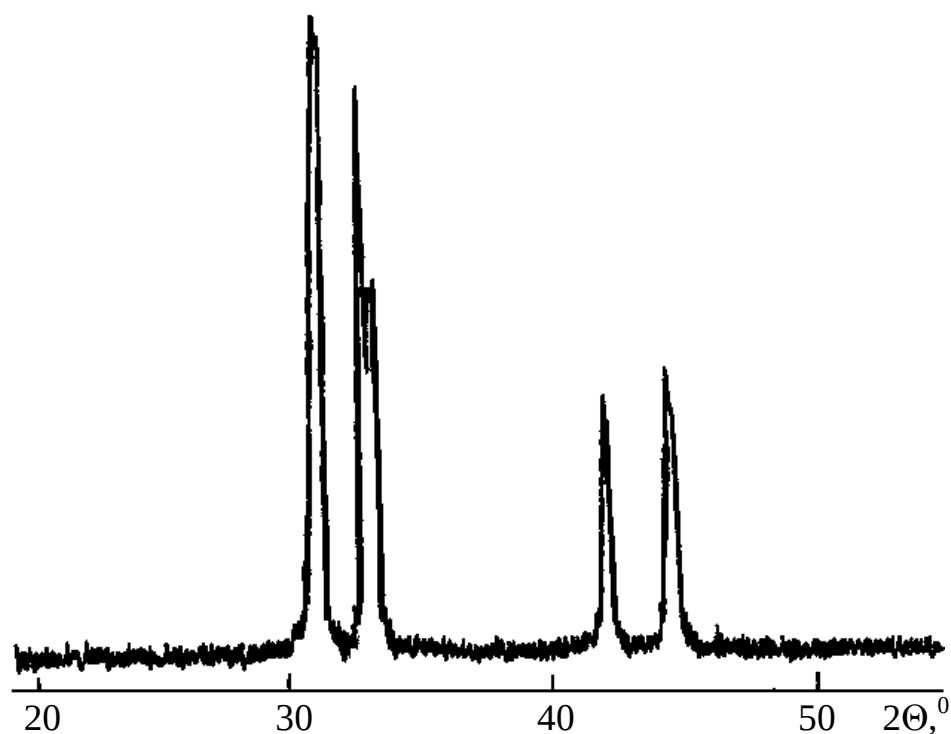


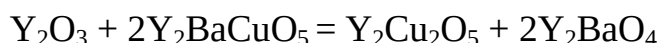
Рис. 3.21. Дифрактограмма продукта взаимодействия в паре $Y_2O_3 - CuO$.

После отжига диффузионной пары $Y_2O_3 - BaCuO_2$ на поверхности $BaCuO_2$ образовался слой продукта, представляющий собой, по данным РФА, зеленую фазу Y_2BaCuO_5 . Благодаря ярко зеленой окраске, это соединение легко обнаруживалось и визуально. После длительного отжига (более 50 часов) указанной пары при $980^\circ C$ таблетки реагентов разделить не удавалось. Поэтому для изучения слоя продукта всю диффузионную пару разрезали пополам по плоскости перпендикулярной поверхности контакта. На полученном срезе был четко виден плоскопараллельный слой зеленого цвета (рис. 3.19).

Взаимодействие Y_2O_3 с Y_2BaCuO_5 сопровождалось образованием слоя фазы $Y_2Cu_2O_5$ на поверхности Y_2O_3 . Одновременно на стороне Y_2BaCuO_5 наблюдали образование слоя с измененной (коричневой) окраской. РФА показал, что он состоит из бинарного оксида Y_2BaO_4 .

Результаты по изменению масс таблеток указывают на односторонний перенос в сторону Y_2O_3 . Это легко понять, если учесть, что оксид меди, как наиболее подвижный компонент, диффундирует в сторону Y_2O_3 в результате

чего на таблетке зеленой фазы образуется соединение Y_2BaO_4 . На таблетке Y_2O_3 диффузионный подвод оксида меди приводит к образованию слоя другого продукта – $Y_2Cu_2O_5$. Таким образом, в результате переноса только одного оксидного компонента CuO в реакционной зоне образуются слои двух фаз: Y_2BaO_4 и $Y_2Cu_2O_5$. Суммарно данное взаимодействие можно описать следующим уравнением:



При взаимодействии в системе $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$ удивление вызывает не только неожиданное направление преимущественного переноса, рассмотренное выше, но и состав диффузионного слоя. Кроме ожидаемого продукта взаимодействия $YBa_2Cu_3O_x$, в слое найдена зеленая фаза Y_2BaCuO_5 , а также, исходный продукт $Y_2Cu_2O_5$. Последнее было наиболее удивительно и потребовало нескольких дополнительных проверок. Обнаружено, что голубая фаза $Y_2Cu_2O_5$ входит в состав большей части плотного слоя взаимодействия в этой системе, а не случайно попадает в образец для анализа из таблетки исходного реагента.

Было проведено более детальное послойное исследование продуктов диффузии методом РФА, при котором для исследования снимали более тонкие слои (порядка 100 мкм) по всем сечениям реакционной зоны. Результаты такого изучения представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Фазовый состав диффузионных слоев на компонентах диффузионной пары $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$ при 980°C

Компонент пары	Толщина слоя δ , мкм после 58 часов отжига	Средний состав слоя по РФА
$Y_2Cu_2O_5$	1010	$Y_2Cu_2O_5$, CuO
$Y_2Cu_2O_5$	110	Y_2BaCuO_5 , $YBa_2Cu_3O_x$
$BaCuO_2$	30	$YBa_2Cu_3O_x$

Из приведенных данных следует, что основная часть самого толстого и контрастного (рис.3.18) слоя на стороне $Y_2Cu_2O_5$ действительно не содержит ожидаемых продуктов взаимодействия. Кроме исходного вещества $Y_2Cu_2O_5$ в этой части слоя обнаруживается оксид меди CuO . Природа этого слоя казалась неясной. Ожидаемый продукт $YBa_2Cu_3O_x$ обнаруживается в тонком слое на стороне $BaCuO_2$. Кроме того он обнаружен в смеси с Y_2BaCuO_5 и в самом наружном слое на стороне $Y_2Cu_2O_5$. Столь неожиданный характер развития реакционной зоны, очевидно, требует дополнительного специального изучения взаимодействия в этой системе с привлечением таких высокоразрешающих методов как электронная микроскопия.

РФА продуктов в системе $CuO - Y_2Ba_4O_7$ обнаруживает в реакционной зоне практически однофазный $YBa_2Cu_3O_x$. По окончании отжига диффузионной пары $CuO - Y_2Ba_4O_7$ образовавшийся слой черного цвета «приподнял» таблетку CuO над меченой исходной поверхностью $Y_2Ba_4O_7$, что связано с увеличением мольного объема в ходе реакции. Таблетки, составлявшие диффузионную пару припекались друг к другу, но при небольшом усилии их удавалось разделять. В результате слой матово-черной фазы $YBa_2Cu_3O_x$ обнаружен на поверхности обеих таблеток. Обращает внимание чрезвычайно высокая скорость образования целевого продукта сверхпроводникового купрата бария-иттрия в этой системе. При обжиге при $880^\circ C$ в течении суток образовался слой купрата бария-иттрия толщиной около 2 мм. Это выглядит резким контрастом по сравнению с очень низким содержанием $YBa_2Cu_3O_x$ в слое продукта взаимодействия $Y_2Cu_2O_5 - BaCuO_2$.

Из полученных данных можно вывести следующие предполагаемые схемы ионного переноса при твердофазном взаимодействии в изучаемых системах, а также уравнения химических превращений на поверхностях раздела (рис.3.22).

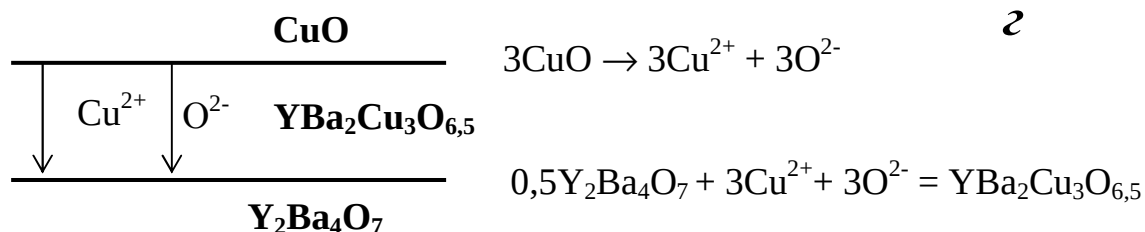
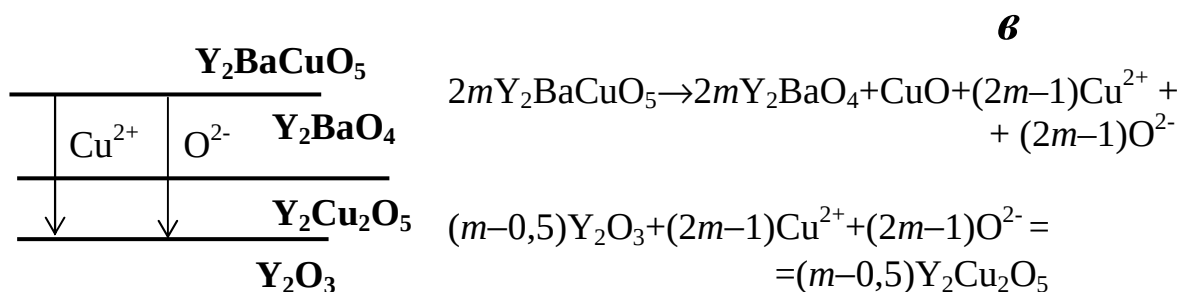
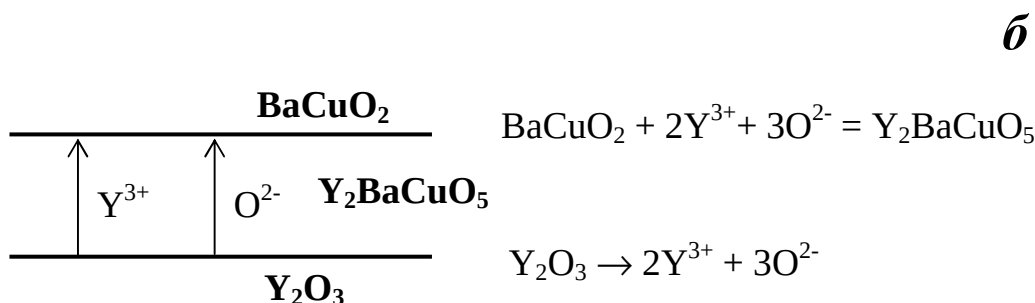
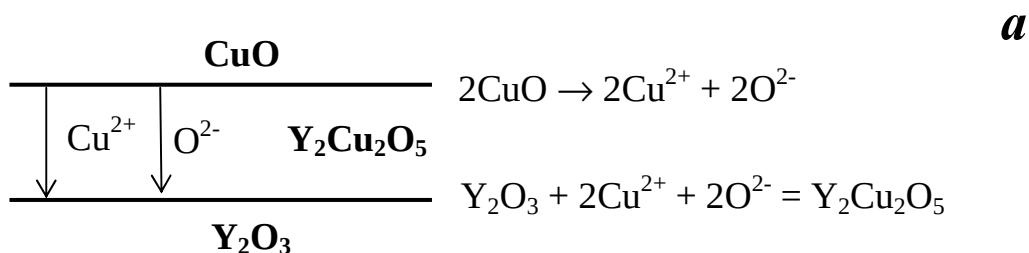


Рис. 3.22. Схемы диффузионного переноса при твердофазном взаимодействии в системах: *a* - $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$; *б* - $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaCuO}_2$; *в* - $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$; *г* - $\text{CuO} - \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$.

Из всех диффузионных пар, которые удалось подвергнуть изучению, только в двух в качестве продукта обнаружено соединение, обладающее сверхпроводниковыми свойствами и потому представляющее наибольший интерес в системе, а именно $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Однако, количество и скорость образования целевого продукта в этих двух системах крайне различны. Так при отжиге диффузионной пары $\text{CuO} - \text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ образование значительного

количества однофазного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ происходит за 24 часа при температуре 880°C .

Во второй системе $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2$ количество образующегося конечного продукта на порядок меньше, протекает при более высоких температурах и сопровождается образованием промежуточных фаз. Это обстоятельство также приводит к необходимости дополнительного изучения системы $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2$.

3.3. Расслоение реакционной зоны в процессе синтеза сложных купратов

Результаты раздела 2 показывают, что при оптимальном выборе реагирующих компонентов (подготовка прекурсора $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ и его последующее взаимодействие с CuO) образование сверхпроводниковой фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ происходит достаточно быстро при взаимодействии диффузионных пар. Однако эти данные не согласуются с общеизвестной длительностью и сложностью синтеза однофазного купрата бария-иттрия в обычных порошкообразных реакционных смесях.

В поисках причин этого мы обратили внимание, что в системе $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2$ кроме ожидаемого продукта реакции $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в реакционной зоне обнаруживаются также Y_2BaCuO_5 и CuO . В соответствии со строением фазовой диаграммы системы $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ они могут образоваться в результате разложения уже синтезированного целевого продукта $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при его взаимодействии с $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Такое взаимодействие связано с выходом за пределы бинарного разреза $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2$. В связи с этим нами специально изучено развитие диффузионной зоны при взаимодействии $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

3.3.1. Система $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$

Для более полного понимания механизма возможного распада сверхпроводниковой фазы $YBa_2Cu_3O_x$ в процессе ее синтеза были проведены исследования взаимодействия уже синтезированной фазы 123 с избытком другого сложного оксида, образование которого возможно в этой системе, – купрата иттрия $Y_2Cu_2O_5$. Развитие реакционной зоны при протекании этой реакции изучено методом диффузионных пар [141, 142].

Сложные оксиды $YBa_2Cu_3O_x$ и $Y_2Cu_2O_5$ синтезировали из исходных по керамической технологии. Температурные режимы синтеза и спекания, а также значения гидростатической плотности керамических образцов представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Условия получения компактных таблеток для диффузионных пар

Реагент	Условия синтеза		Условия спекания		Гидростатическая плотность	
	Температура, °C	Время, ч	Температура, °C	Время, ч	г/см ³	% от теорет.
$Y_2Cu_2O_5$	950	4	1140	2	$5,27 \pm 0,03$	97
$YBa_2Cu_3O_x$	900	24	940	3	$5,75 \pm 0,04$	92

Для обеспечения постоянного контакта между таблетками пары на алундовые подложки, прикрывавшие верхнюю из таблеток помещали цилиндрические грузы постоянного веса из нержавеющей стали. Изотермические отжиги диффузионных пар проводили на воздухе в температурном интервале 900–980°C в камерной печи с силитовыми нагревателями. При суммарных временах отжига до 60 часов получали слои продуктов толщиной до 2 мм. За направлением переноса вещества при взаимодействии следили по изменению масс таблеток, составляющих диффузионную пару. В табл. 3.11 приведены результаты промежуточных взвешиваний таблеток в процессе диффузионного отжига.

**Результаты промежуточных взвешиваний таблеток диффузионной пары
 $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ в процессе отжига при $940^\circ C$**

Время отжига, ч	Изменение массы таблетки, г (+) – привес; (-) – убыль массы	
	$Y_2Cu_2O_5$	$YBa_2Cu_3O_x$
До отжига	0	0
12,4	+ 0,05126	- 0,0541
37,1	+ 0,05675	- 0,05607
56	+ 0,05655	- 0,0557

Из приведенных данных видно примерное соответствие потери массы одной таблетки и увеличение массы другой. Это свидетельствует об отсутствии заметных потерь вещества в связи с возможным испарением в процессе отжига или механическими потерями при взвешивании таблеток. О направлении реакционного переноса, кроме результатов измерения масс таблеток, судили по положению слоя продукта относительно исходной свободной поверхности, выполнявшей роль метки. Еще более детальную информацию о направлении переноса дают фотографии фрагментов скола и шлифа таблетки покрываемого реагента диффузионной пары $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ в плоскости, перпендикулярной поверхности раздела (рис.3.23). Видно, что образуется плотный диффузионный слой черного цвета. Слой является достаточно прочным – на фрагменте скола таблетки (рис.3.23а) видна гладкая поверхность слоя, по которой он отделился, сохраняя свою целостность, от покрываемого реагента – купрата иттрия $Y_2Cu_2O_5$.

Положение слоя относительно меченой поверхности – свободной поверхности таблетки большего диаметра – показывает его преимущественное смещение в сторону купрата иттрия, что является признаком одностороннего переноса вещества от $YBa_2Cu_3O_x$ в сторону $Y_2Cu_2O_5$. Это же подтверждается результатами контроля массы таблеток во время отжига (табл. 3.11).

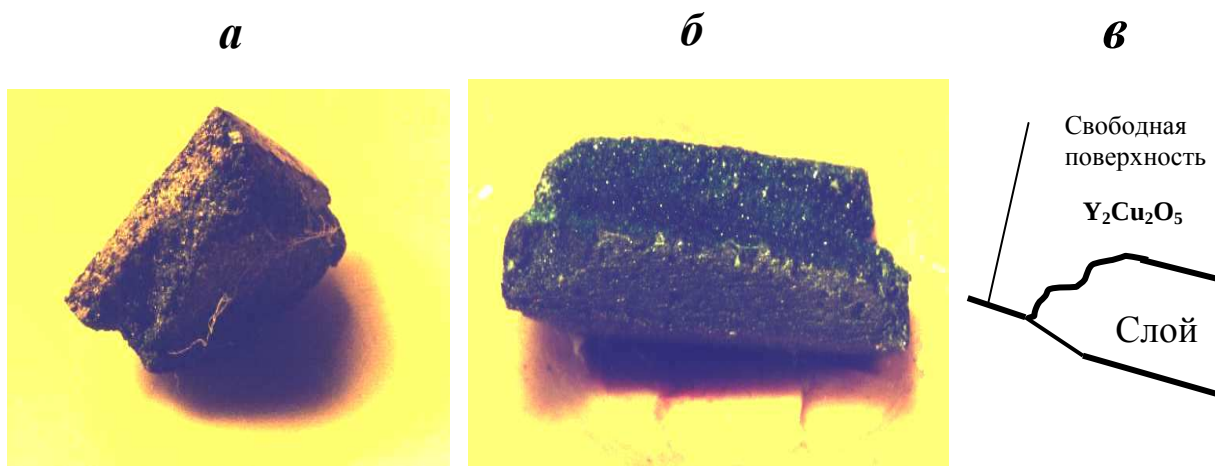


Рис. 3.23. Фотографии (увеличение $\times 7$) фрагментов скола (*а* – слой сверху) и шлифа (*б* – слой внизу) покрываемого компонента пары $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ вместе с диффузионным слоем продуктов взаимодействия; *в* – схема расположения слоя относительно свободной поверхности $Y_2Cu_2O_5$.

Однако следует обратить внимание, что небольшая часть, около 15 % общей толщины слоя смещена в противоположную сторону (рис.3.23*в*). Это может объясняться увеличением объема продуктов по сравнению с исходными реагентами или же более сложным, чем односторонний, характером диффузионного переноса вещества при реакции.

Направление диффузионного переноса в системе $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ представляется неожиданным. Исходя из фазового треугольника в системе $Y - Ba - Cu - O$ вдоль конноды $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ (рис.1.8) действуют сильные и противоположно направленные градиенты концентраций Y и Ba , но сохраняется постоянство молярной доли Cu и ее перенос для осуществления взаимодействия не требуется. Принимая во внимание величины ионных радиусов: 1,38 Å для Ba^{2+} ; 0,97 Å для Y^{3+} и 0,80 Å для Cu^{2+} , предполагали, что диффузия определяется переносом Y (более подвижного компонента по сравнению с барием) в сторону $YBa_2Cu_3O_x$. Экспериментальные данные свидетельствуют о противоположном направлении переноса.

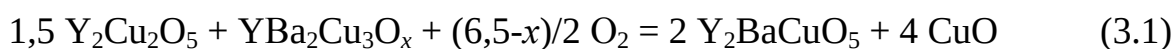
В табл. 3.12 приведены результаты рентгенофазового анализа порошкообразного материала, собранного при послойном сошлифовывании диффузионной зоны.

Таблица 3.12

**Направление переноса и фазовый состав диффузионного слоя
(по данным РФА)**

Диффузионная пара	Наблюдаемое направление переноса	Часть диффузионного слоя	Фазовый состав
$Y_2Cu_2O_5$ - $YBa_2Cu_3O_x$	$Y_2Cu_2O_5$	внешняя	Y_2BaCuO_5 , $YBa_2Cu_3O_x$
		у внутренней границы	$Y_2Cu_2O_5$, CuO (мало)

В целом полученные результаты при изучении системы $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ соответствуют следующему уравнению взаимодействия:



Оно согласуется и с известными данными по фазовым соотношениям в системе BaO – Y_2O_3 – CuO (рис.1.8) и учитывает возможность изменения содержания кислорода в купрате бария-иттрия в зависимости от температуры T и давления кислорода $p(O_2)$; в изучаемом температурном интервале $x < 6,50$.

Неожиданным в системе $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ оказалась неоднородность состава по ширине диффузионного слоя. Учитывая смешение материала при снятии участков зоны, подвергавшихся послойному РФА, этот результат выглядит тем более удивительным. Вместо ожидаемой смеси продуктов Y_2BaCuO_5 и CuO в молярном соотношении 1:2 на внешней стороне слоя обнаруживается смесь Y_2BaCuO_5 и $YBa_2Cu_3O_x$. Появление значительного количества последней фазы трудно объяснить адгезией частиц из исходной таблетки. Во внутренней части слоя в качестве доминирующей

фазы определяется другой исходный компонент $Y_2Cu_2O_5$, а также оксид меди CuO.

Структурные данные и рассчитанные значения теоретических (рентгеновских) плотностей и молярные объемы представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

Параметры элементарных ячеек и молярные объемы реагентов и продуктов их диффузионного взаимодействия

Соединения	Параметры решетки, Å			Объем элементарной ячейки V , 10^{-24} см^3	Теоретическая плотность ρ , г/см ³	Молярный объем, V_m , см ³ /моль
	a	b	c			
$Y_2Cu_2O_5$	10,799	3,496	12,456	470,225	5,44	70,81
$YBa_2Cu_3O_x$	3,826	3,897	11,69	174,297	6,35	104,97
Y_2BaCuO_5	7,123	12,163	5,649	489,413	6,23	73,69
CuO	5,108	3,410	4,653	81,047	6,40	12,43

Используя найденные молярные объемы (табл. 3.13), легко установить, что реакция (3.1) протекает с существенным, примерно на 7 %, уменьшением объема:

$$\Delta V = 2 \cdot 73,69 + 4 \cdot 12,43 - (1,5 \cdot 70,81 + 104,97) = -14,08 \text{ см}^3$$

Между тем, образуется более плотный, чем исходные реагенты, слой (рис.3.23), который к тому же частично смещен в сторону $YBa_2Cu_3O_x$, что могло бы объясняться увеличением, но не уменьшением объема в результате реакции.

Совокупность всех данных относительно системы $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ и их анализ приводит к мысли о возможности пространственного расслоения компонентов в исследуемой реакционной зоне. Для проверки этой гипотезы были проведены детальные исследования диффузионного слоя методом СЭМ и локального электронно-зондового анализа.

На рис. 3.24 показаны микрофотографии слоя продукта в изучаемой системе.

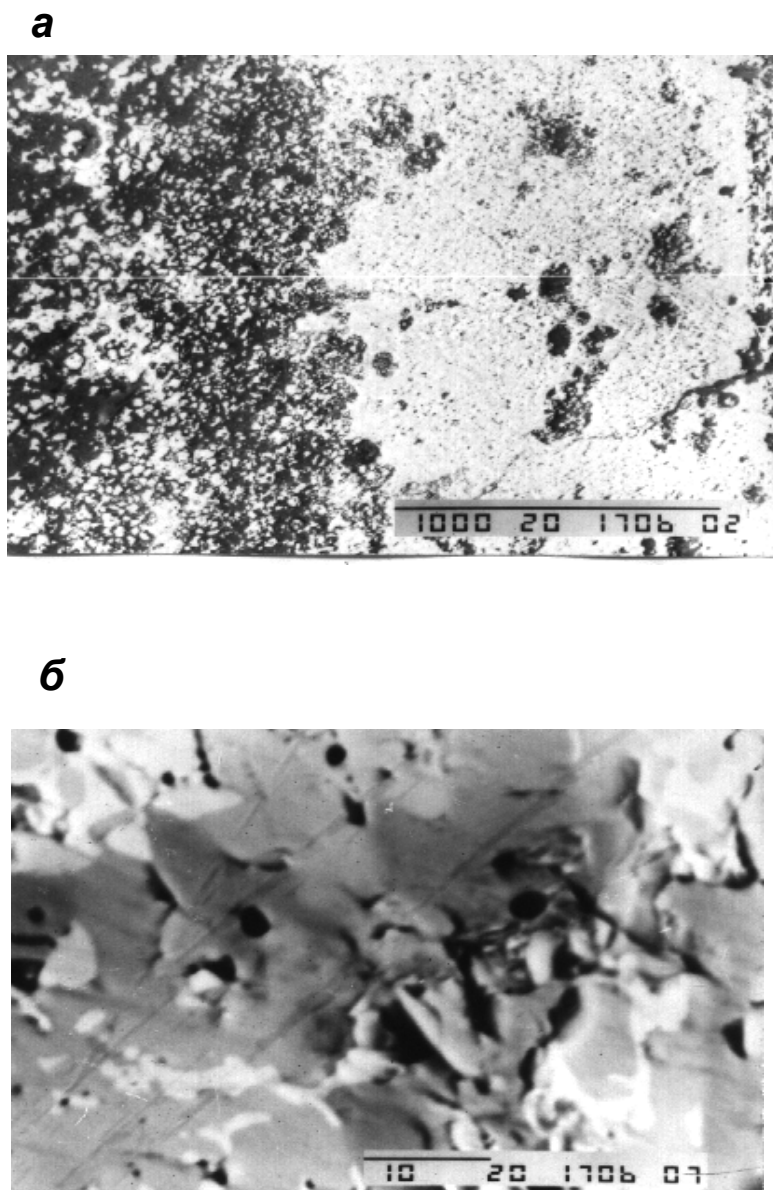


Рис. 3.24. Микрофотографии слоя продуктов в системе $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ при увеличении 50 BEI (а) и 2000 BEI(б).

При небольшом увеличении в сканирующем электронном микроскопе диффузионный слой выглядит светлым в обратно отраженных электронах (рис.3.24а) и значительно более плотным по сравнению с зернистой структурой исходного $Y_2Cu_2O_5$, наблюдаемой в более темной левой части

снимков. В полученном слое наблюдаются темные лакуны, в которых зернистая структура аналогична структуре $Y_2Cu_2O_5$. На внешней части слоя, со стороны $YBa_2Cu_3O_x$, видна отличающаяся по контрасту узкая и менее плотная область с выраженной зернистой структурой.

Снимки плотных частей слоя при высоком увеличении (рис.3.24б) напоминают картины частичного плавления образца, когда расплавленная фаза плотно обволакивает кристаллиты исходной зернистой структуры.

Для более детального изучения фазового состава реакционной зоны сняты профили интенсивностей характеристических излучений. На рис. 3.25 показаны концентрационные профили иттрия, меди и бария, снятые при сканировании вдоль направления реакционной диффузии в паре $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$. След сканирования выбран так, чтобы он лишь на непротяженных участках проходил через видимые крупные поры в диффузионном слое (тонкая белая линия на рис.3.24а – след сканирования).

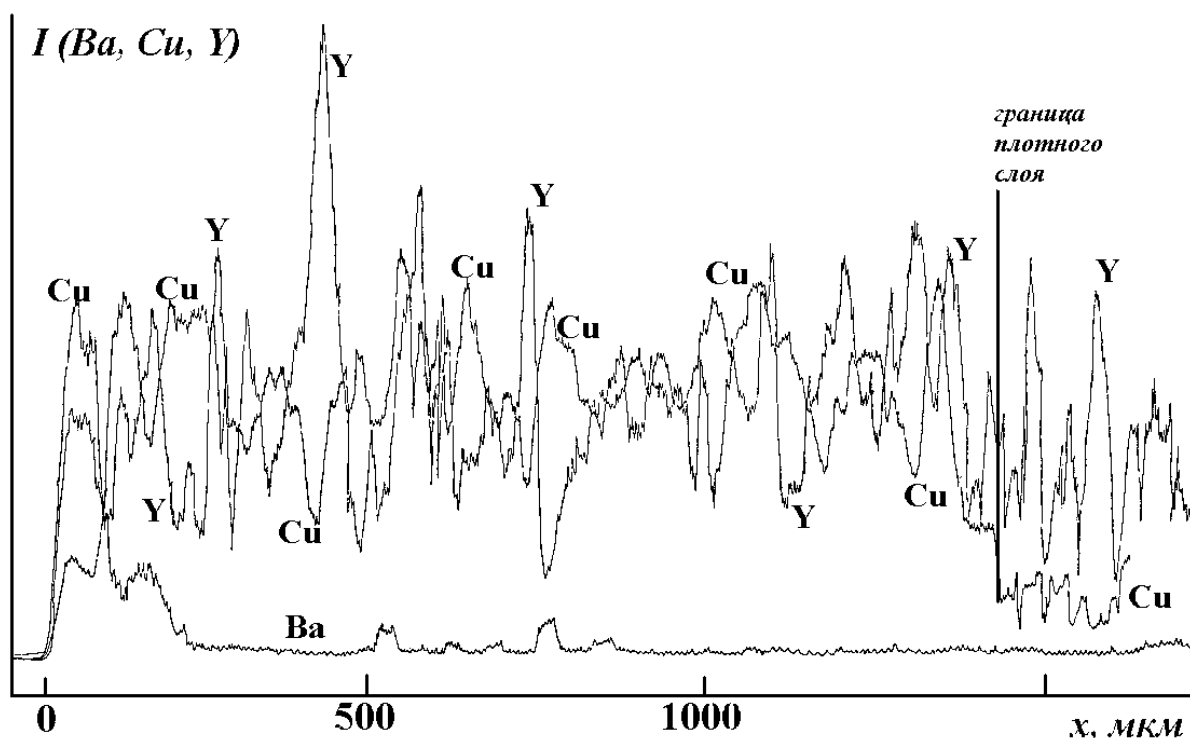


Рис. 3.25. Концентрационные кривые Y, Cu и Ba вдоль направления реакционной диффузии при взаимодействии $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$.

По сравнению с монотонными и плавными концентрационными профилями компонентов при реакционной диффузии в бинарных системах или разрезах, полученные профили выглядят хаотичными. Быстрые колебания концентраций Y и Cu практически на всем протяжении сканирования «противоположны по фазе» и, следовательно, отражают реальные изменения элементного состава, а не связаны с изменениями интенсивности, например, из-за рельефа или пористости образца.

При движении зонда через случайно чередующиеся вдоль пути сканирования зерна ожидаемых фаз Y_2BaCuO_5 и CuO и должны наблюдаться «атнифазные» колебания элементного состава. Ведь физико-химическое отличие небинарных разрезов сложных систем от бинарных и состоит в том, что в продукте реакции должна быть не одна, а по крайней мере две сосуществующие фазы. Но в слое обнаруживаются вовсе не те фазы.

Как видно из профиля интенсивности излучения Ba L_α (рис. 3.25), содержащие барий фазы занимают в данном образце лишь первые 200 мкм при движении через слой со стороны $YBa_2Cu_3O_x$, т.е. только 1/7 его общей толщины 1,45 мм. Этот участок соответствует наблюдаемой области менее плотной структуры на внешней стороне слоя (рис.3.24a). Во всей остальной части слоя барий практически полностью отсутствует. Отдельные всплески его концентрации, например, на расстоянии 520 и 770 мкм от начала связаны с пересечением зонда каналов облегченной диффузии – микротрещин, межкристаллитных пор.

Сопоставляя соотношения интенсивностей на разных участках профилей с рентгеновскими спектрами эталонов, определили фазовый состав вдоль следа сканирования и пришли к следующей картине строения реакционной зоны.

Примерно 100 мкм по ширине на внешней стороне слоя занимает $YBa_2Cu_3O_x$. Затем идет участок такой же ширины, содержащий смесь

Y_2BaCuO_5 и CuO – ожидаемые продукты взаимодействия. Всю остальную, основную часть (6/7) наблюдаемого слоя занимает смесь $Y_2Cu_2O_5$ и CuO . Здесь участки, состоящие из зерен чистого купрата иттрия чередуются с участками его смеси с CuO (в большинстве максимумов профиля меди и минимумов иттрия). Наибольший максимум иттрия (440 мкм) отвечает $Y_2Cu_2O_5$ с избытком Y_2O_3 – свидетельство остаточной микронеоднородности при синтезе исходного реагента купрата иттрия.

Участки чистого CuO не наблюдались, из чего следует, что зерна оксида меди, если они и присутствовали в слое, имели размеры существенно меньше диаметра зонда – 1 мкм. Очевидно, CuO в основной части слоя распределялся по межкристаллитному пространству зерен $Y_2Cu_2O_5$, не образуя собственных сформированных зерен (по крайней мере, размером до 1 мкм).

По характеристическим излучениям иттрия, меди и бария были количественно определены изменения фазового состава – мольного (табл. 3.14) и объемного (рис.3.26) – в различных точках концентрационных кривых вдоль следа сканирования.

Эти выводы подтверждаются результатами локальных анализов «в точках» шлифов (рис.3.27). Рентгеновские спектры выявляют отдельные зерна следующих фаз: Y_2BaCuO_5 (рис.3.27а) и $Y_2Cu_2O_5$ (рис.3.27б). Оксид меди фиксируется не как отдельные зерна, а только вместе с Y_2BaCuO_5 в слое смеси продуктов или с $Y_2Cu_2O_5$ в более глубоких частях слоя. В наружной части слоя, занятой барийсодержащими оксидами, зерна $Y_2Cu_2O_5$ не обнаружены.

Таблица 3.14

Мольный состав слоя продуктов реакции в диффузионной паре



№ точ- ки	I _Y , мм	I _{Cu} , мм	I _{Ba} , мм	C _M , моль/см ³			Мольный состав
				Y	Cu	Ba	
1	82	125	—	0,0114	0,0640	—	0,0057Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0526 CuO
2	137	59	—	0,0189	0,0304	—	0,00945 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0115 CuO
3	117	85	—	0,0156	0,0440	—	0,0078 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0284 CuO
4	65	98	—	0,0090	0,0508	—	0,0045 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0418 CuO
5	93	97	—	0,0129	0,0504	—	0,00645 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0375 CuO
6	81	99	—	0,0113	0,0512	—	0,00565 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0399 CuO
7	129	79	—	0,0178	0,0408	—	0,0089 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,023 CuO
8	92	78	—	0,0128	0,0404	—	0,0064 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0276 CuO
9	42	106	—	0,0058	0,0548	—	0,0029 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,049 CuO
10	79	123	—	0,0109	0,0632	—	0,00545 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0523 CuO
11	105	97	—	0,0146	0,0504	—	0,0073 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0358 CuO
12	52	119	—	0,0072	0,0612	—	0,0036 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,054 CuO
13	88	78	—	0,0122	0,0404	—	0,0061 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0282 CuO
14	84	99	—	0,0117	0,0512	—	0,00585 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0395 CuO
15	70	98	—	0,0098	0,0508	—	0,0049 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,041 CuO
16	97	82	—	0,0134	0,0424	—	0,0067 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,029 CuO
17	70	88	4	0,0098	0,0452	0,0006	0,0006 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,0043 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,036 CuO
18	83	77	3	0,0115	0,0400	0,0004	0,0004 Y ₂ BaCuO ₅ +0,00535 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0289 CuO
19	62	89	—	0,0088	0,0456	—	0,0044 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0368 CuO
20	21	113	10	0,0028	0,0580	0,0014	0,0014 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,0566 CuO
21	147	53	—	0,0204	0,0270	—	0,0102 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0066 CuO
22	52	85	3	0,0072	0,0436	0,0004	0,0004 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,0032 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0368 CuO
23	61	111	—	0,0086	0,0572	—	0,0043 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0486 CuO
24	107	71	3	0,0148	0,0364	0,0004	0,0004 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,007 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,022 CuO
25	55	96	—	0,0076	0,0496	—	0,0038 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,042 CuO
26	154	110	—	0,0213	0,0564	—	0,0106 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0351 CuO
27	32	98	—	0,0044	0,0508	—	0,0022 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0464 CuO
28	184	42	—	0,0254	0,0216	—	0,0127 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0019 CuO
29	53	94	—	0,0074	0,0484	—	0,0037 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,041 CuO
30	113	65	—	0,0156	0,0336	—	0,0078 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,018 CuO
31	36	115	—	0,0050	0,0592	—	0,0025 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0542 CuO
32	58	106	9	0,0080	0,0548	0,0012	0,0012 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,0028 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,048 CuO
33	115	68	29	0,0159	0,0348	0,0036	0,0036 Y ₂ BaCuO ₅ +0,00435 Y ₂ Cu ₂ O ₅ +0,0225 CuO
34	63	116	15	0,0088	0,0600	0,0019	0,0019 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,0025 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0531 CuO
35	89	119	16	0,0123	0,0612	0,0021	0,0021 Y ₂ BaCuO ₅ + 0,00405 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,051 CuO
36	79	22	106	0,0109	0,0112	0,0131	0,0037 YBa ₂ Cu ₃ O _x + избыток Ba и Y
37	82	33	115	0,0114	0,0168	0,0143	0,0056 YBa ₂ Cu ₃ O _x + избыток Ba и Y

I_Y, I_{Cu}, I_{Ba} — интенсивности отражения иттрия, меди и бария на концентрационных профилях;

C_M — мольная концентрация элементов в каждой точке концентрационной кривой.

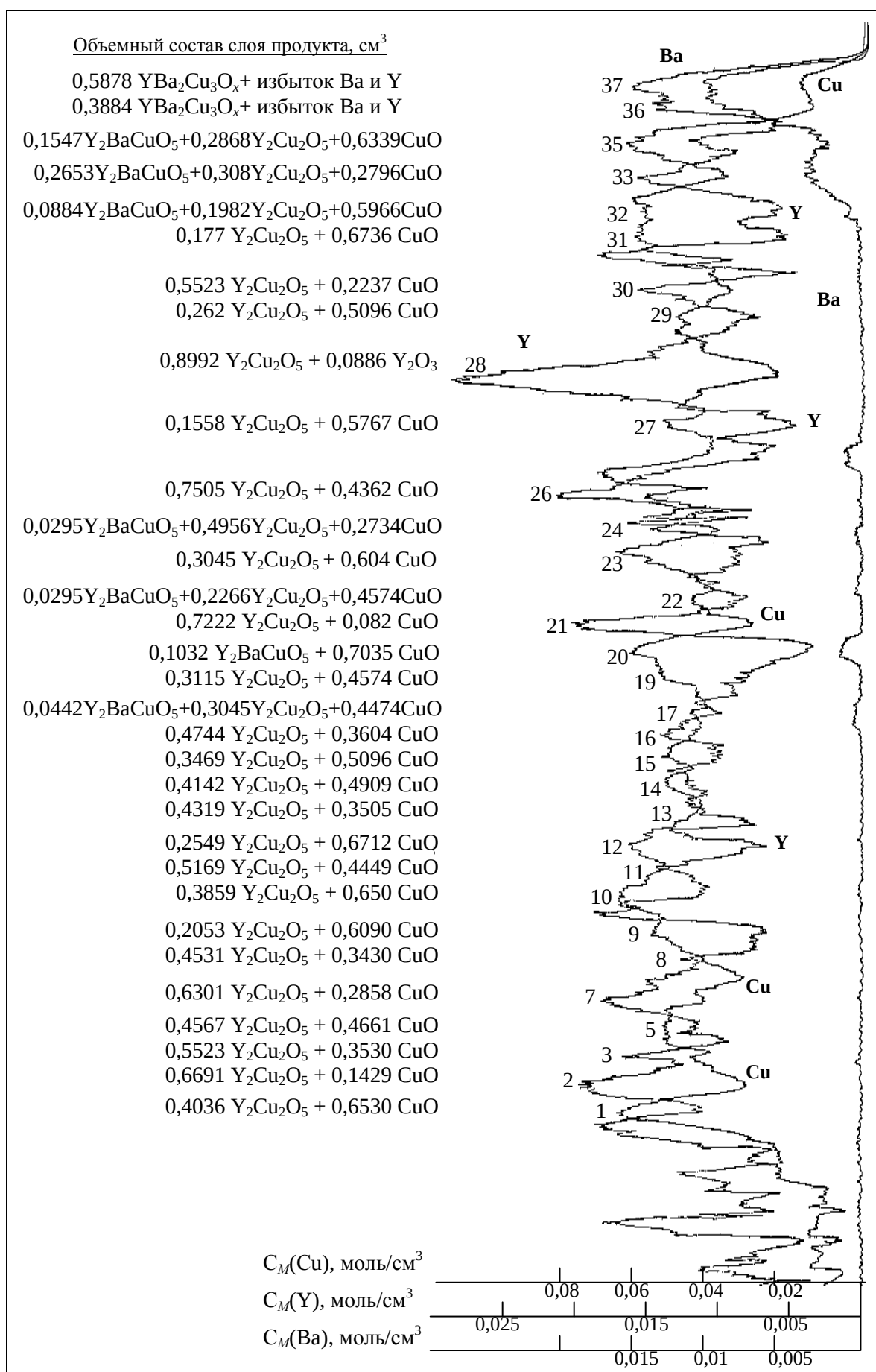


Рис. 3.26 Объемный состав продуктов реакции вдоль следа сканирования.

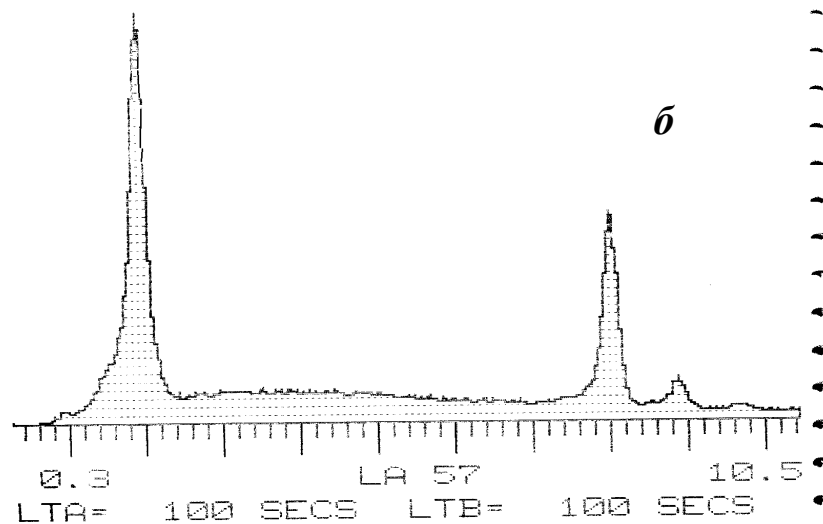
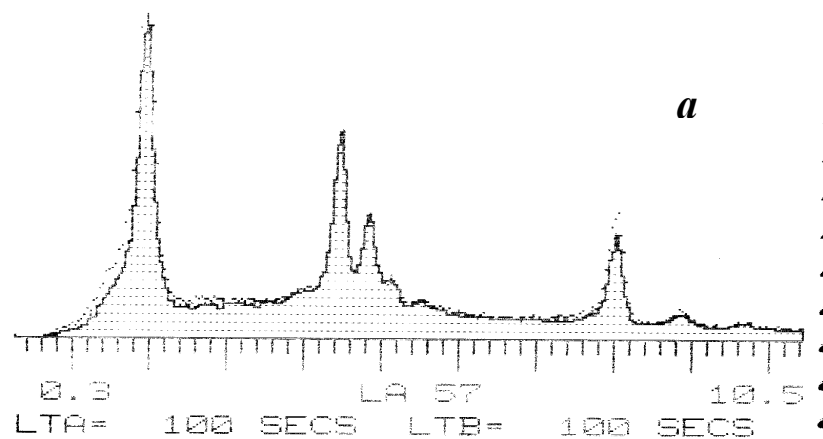


Рис. 3.27. Энергодисперсные спектры локального электронно-зондового анализа, обнаруживающие отдельные зерна фаз Y_2BaCuO_5 (a) и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (б).

Непосредственно сам слой продуктов реакции, смесь Y_2BaCuO_5 и CuO , занимает лишь небольшую часть, 100 мкм из общей толщины 1,45 мм образующегося протяженного плотного слоя. Основная причина – расслоение этой смеси вследствие возможности неограниченного распространения из реакционной зоны более диффузионно-подвижного из продуктов – оксида меди.

Результаты исследований позволяют прийти к следующей схеме строения и развития реакционной зоны (рис.3.28).

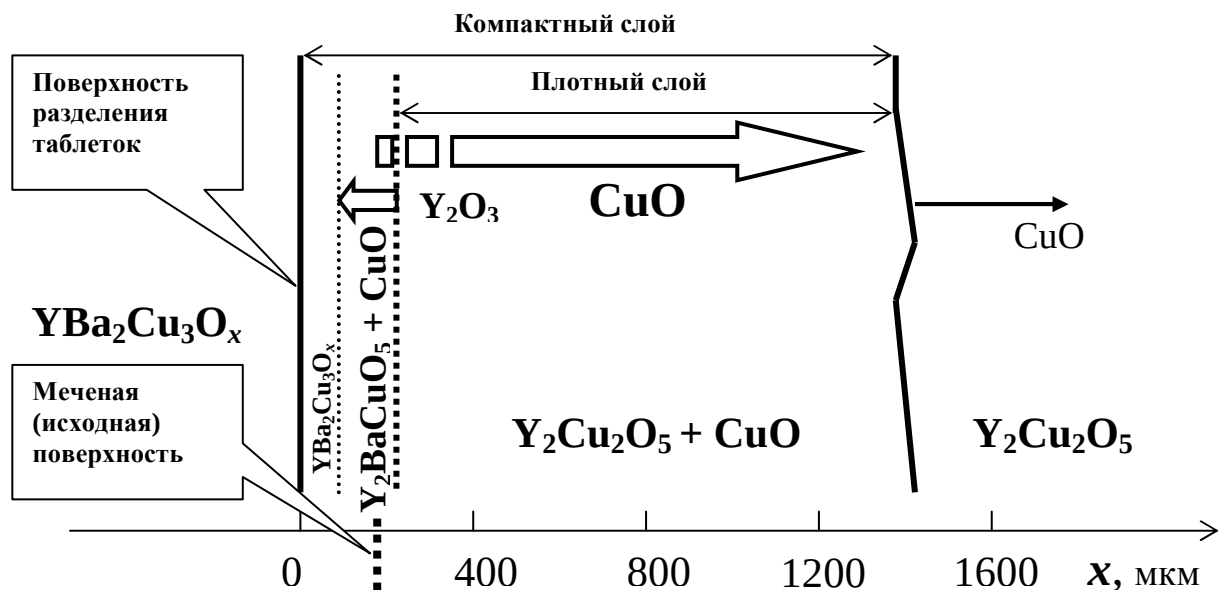
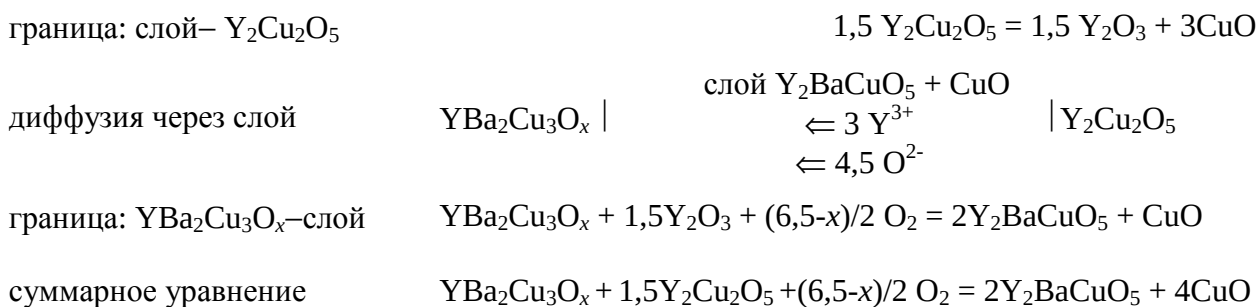


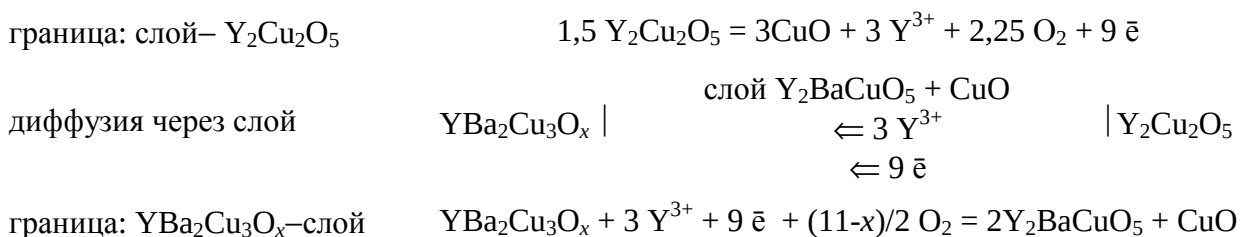
Рис.3.28. Схема строения и развития реакционной зоны.

Реакция начинается на поверхности раздела исходных реагентов с образованием слоя продуктов взаимодействия Y_2BaCuO_5 и CuO по уравнению (3.1).

В дальнейшем протекание реакции начинает контролироваться диффузией через слой продуктов. Вследствие равенства молярных долей CuO в исходных реагентах для протекания реакции (3.1) достаточно переноса со стороны $Y_2Cu_2O_5$ только Y_2O_3 . Такой перенос возможен за счет диффузии обоих ионных компонентов оксида иттрия, Y^{2+} и O^{2-} , что можно представить следующей схемой (во всех схемах реакционной диффузии под слоем понимается именно слой продуктов Y_2BaCuO_5 и CuO , а не весь наблюдаемый плотный слой):



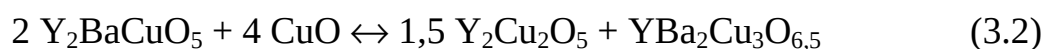
Учитывая то, что продукты реакции имеют высокую полупроводниковую электропроводность, более вероятной выглядит схема с переносом кислорода через воздушную фазу:



Такое направление переноса согласуется как с соотношением ионных радиусов Y^{3+} и Ba^{2+} , так и с наблюдаемым положением двухфазного слоя относительно меченой исходной поверхности раздела (рис. 3.23*в* и 3.28). Оно объясняет, почему в сторону $YBa_2Cu_3O_x$ относительно свободной исходной поверхности смещена лишь небольшая часть плотного слоя – это именно та часть, которая примерно соответствует толщине двухфазного слоя продуктов. Вследствие уменьшения объема при протекании реакции (3.1) в слое продуктов развивается дополнительная пористость, что и обнаруживается при электронно-микроскопических исследованиях (рис. 3.24*а*). Появление свободного оксида меди создает в реакционной зоне градиент концентрации по этому компоненту.

На границе $YBa_2Cu_3O_x$ – слой продуктов устанавливается локальное равновесие реакции (3.1). Следовательно, несмотря на различие концентраций, здесь отсутствует градиент химического потенциала и, тем самым, движущая сила для диффузии CuO в сторону $YBa_2Cu_3O_x$.

Динамический характер равновесия связан с сосуществованием зародышей как Y_2BaCuO_5 , так и $YBa_2Cu_3O_x$, что может при небольших колебаниях температуры при выдержке в печи и особенно в периоды ее нагрева и охлаждения приводить к локальным смещениям равновесия реакции в обе стороны:



В результате исчезают прежние и появляются новые, перекристаллизованные зерна $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, которые закрепляются в наружной части компактного слоя (рис. 3.28).

При движении в сторону $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ оксид меди не встречает компонента, который мог бы его связать химически (рис.1.8). В этой ситуации химический потенциал оксида меди изменяется пропорционально с его концентрацией и, при наличии градиента концентрации, диффузия в сторону $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ продолжается неограниченно. Вместо реакционной диффузии мы имеем дело с обычной диффузией под действием разности концентраций в среде химически невзаимодействующих компонентов.

Диффузионный «уход» оксида меди из начального слоя смеси продуктов приводит к дальнейшему сокращению объема этого слоя и некоторому смещению границы слой – $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в сторону $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ относительно меченой поверхности (эффект Киркендала [81]). Это усиливает иллюзию одностороннего диффузионного переноса в этом направлении.

Оксид меди заполняет поры в поликристаллическом купрате иттрия (по данным табл. 3.10 общая пористость $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ составляет 3 % по объему) и создает наблюдаемый микроскопически (рис.3.24а) чрезвычайно плотный слой, структура которого напоминает уплотнение за счет частичного плавления. (Способность оксида меди образовывать плотные слои с аналогичным контрастом в электронном микроскопе наблюдалась нами при изучении окисления медных образцов). Такой механизм образования плотного слоя объясняет и неправильную форму его границы с купратом иттрия (рис. 3.24а). Диффузия CuO продолжается и через границу плотного слоя, но здесь его концентрация еще недостаточна для полного заполнения пор.

В результате собственно слой сосуществующих продуктов занимает лишь небольшую часть – 100 из 1450 мкм общей толщины диффузионного слоя. Большая часть исходного слоя представляет собой исходный реагент – купрат иттрия, уплотненный за счет диффузионного проникновения в его

поры и межкристаллитные границы диффузионно «рассасываемого» оксида меди. Явление связано с высокой диффузионной подвижностью CuO по сравнению с другими компонентами системы. В этом смысле его роль при уплотнении материала аналогична роли жидкой фазы.

Необычность развития диффузионной реакционной зоны в системе $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ заключается в пространственном расслоении продуктов реакции Y_2BaCuO_5 и CuO. Направления собственно реакционной диффузии компонентов Y_2O_3 и диффузии наиболее подвижного продукта CuO противоположны. Очевидно, что подобное явление может наблюдаться только в многокомпонентных системах. В истинно бинарных системах неограниченная диффузия из реакционной зоны невозможна – каждый из компонентов на обеих границах слоя продуктов должен реагировать с исходными реагентами с установлением локальных равновесий аналогично тому, как в нашем случае это происходит на границе слоя ($Y_2BaCuO_5 + CuO$) с $YBa_2Cu_3O_x$.

Обсуждаемое явление является одной из причин кинетической неустойчивости многокомпонентных фаз относительно их компонентов. В самом деле, достаточно небольшой локальной неоднородности в сверхпроводниковом оксиде $YBa_2Cu_3O_x$, нескольких небольших кристаллитов Y_2BaCuO_5 , чтобы вызвать мощный диффузионный «отток» оксида меди из кристаллитов уже синтезированной сверхпроводниковой фазы и надолго затормозить окончательную гомогенизацию продукта в соответствии с равновесной диаграммой состояния.

Таким образом, в диффузионной паре $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ обнаружен достаточно необычный характер развития диффузионной реакционной зоны, заключающийся в пространственном расслоении продуктов реакции Y_2BaCuO_5 и CuO. Этот эффект имеет важное значение для протекания реакций синтеза многокомпонентного оксидного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_x$, т.к. он приводит к смещению процессов в реакционной зоне в сторону распада уже появившегося в зоне целевого продукта.

3.3.2. Система $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

В этом разделе представлены результаты более детального изучения развития реакционной зоны при взаимодействии BaCuO_2 и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в связи с обнаруженной в разделе 3.3.1 возможностью более сложного развития реакции – распадом целевого продукта в результате его взаимодействия с другими промежуточными продуктами. Исследование проведено с привлечением более широкого круга методов исследования, включая сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), локальный электронно-зондовый анализ [143] .

На рис. 3.29 показана микрофотография скола диффузионного слоя, образовавшегося на поверхности таблетки $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

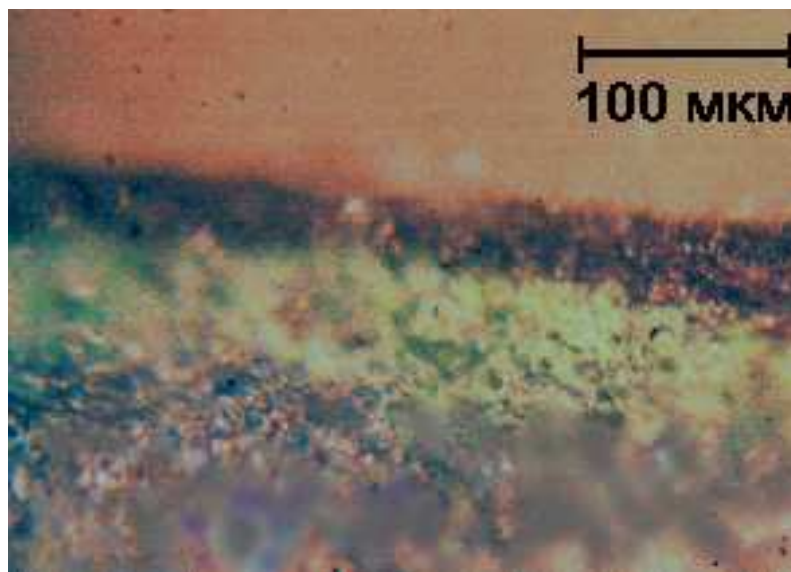


Рис. 3.29. Микрофотография скола слоя продуктов на таблетке покрываемого реагента пары $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

На поверхности покрываемого реагента отчетливо видны три практически параллельных слоя, отличающихся друг от друга по цвету. Внутренний (нижний) слой серого цвета, толщиной около 1000 мкм на микрофотографии показан не полностью. В нем видны вкрапления голубых кристаллов, вероятно, фазы $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Второй слой, толщиной примерно 70

мкм имеет ярко выраженную зеленую окраску, что вероятнее всего является фазой состава Y_2BaCuO_5 . И самый тонкий, наружный слой толщиной около 40 мкм имеет черный цвет, такой же как у ожидаемого продукта взаимодействия – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

В сканирующем электронном микроскопе слой продуктов реакции, образующийся при взаимодействии таблеток $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaCuO_2 , выглядит светлым (рис.3.30а) и более плотным по сравнению с исходной таблеткой $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (более темная левая часть снимка). В диффузионном слое видны темные лакуны, структура которых похожа на микроструктуру $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Снимки плотной части слоя при высоком увеличении (рис. 3.30б) напоминают картины частичного плавления образца.

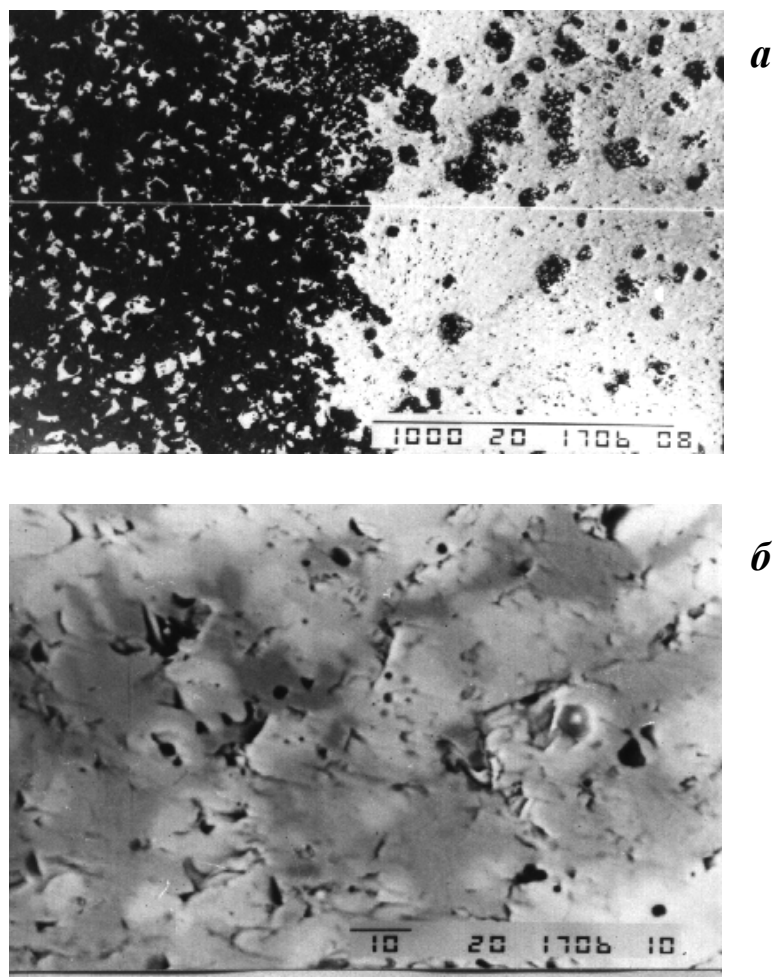
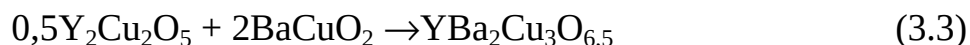


Рис. 3.30. Микрофотографии слоя продуктов в диффузионной паре $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ – BaCuO_2 при увеличении 50 BEI (а) и 1000 BEI (б).

Требуется объяснения наблюдаемое увеличение плотности слоя продуктов. Исходя из молярных объемов для $Y_2Cu_2O_5$ ($70,81 \text{ см}^3/\text{моль}$) и для $YBa_2Cu_3O_x$ ($104,97 \text{ см}^3/\text{моль}$, табл. 3.13), а также используя для $BaCuO_2$ рассчитанные из структурных данных значения теоретической (рентгеновской) плотности ($5,06 \text{ г/см}^3$) и молярного объема ($46,02 \text{ см}^3/\text{моль}$) находим, что реакция



протекает со значительным уменьшением объема (примерно на 18 %):

$$\Delta V = 104,97 - (0,5 \cdot 70,81 + 2 \cdot 46,02) = -22,47 \text{ см}^3$$

Но по наблюдениям методом СЭМ в результате реакции образуются слои более плотные, чем исходные реагенты (рис. 3.30), что можно было бы объяснить увеличением, а не снижением молярного объема в результате реакции.

Учитывая сложный состав реакционной зоны в изучаемой реакции, были проведены исследования ее строения методом локального электронно-зондового анализа. На рис. 3.31 показаны результаты локального рентгеноспектрального анализа – концентрационные профили иттрия, меди и бария, снятые при сканировании зоны электронным зондом вдоль направления реакционной диффузии. Они дают значительно более детальную информацию о строении и составе реакционной зоны.

Видно, что барийсодержащие фазы находятся только в сравнительно тонком слое со стороны купрата бария (слева на рис. 3.31). Сопоставляя соотношения интенсивностей разных элементов на разных участках профилей с рентгеновскими спектрами эталонов, определили фазовый состав в различных сечениях зоны.

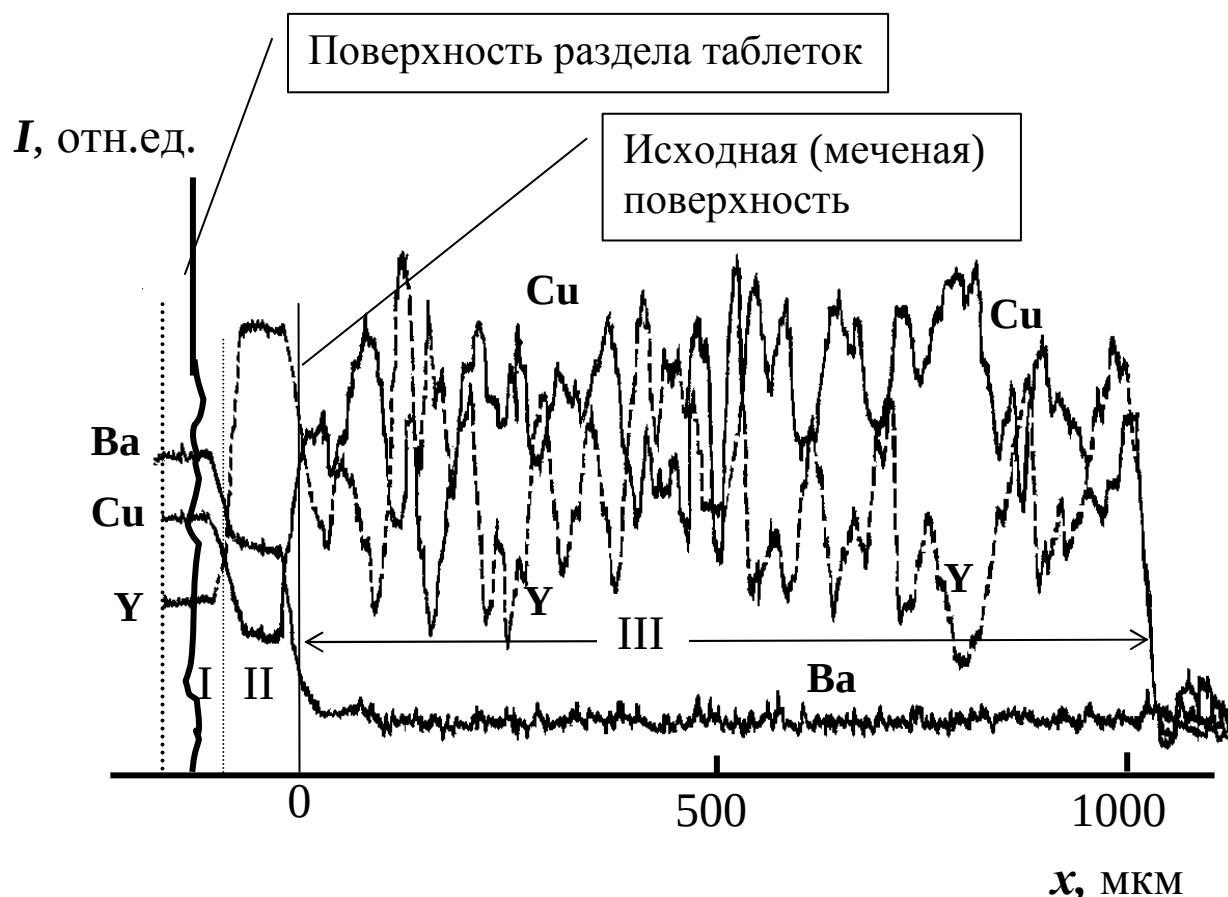
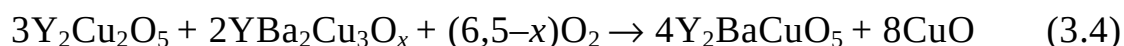


Рис. 3.31. Концентрационные кривые Y, Cu и Ba вдоль направления реакционной диффузии при взаимодействии $Y_2Cu_2O_5$ с $BaCuO_2$ по данным локального электронно-зондового анализа. Составы слоев: I – $YBa_2Cu_3O_x$, II – $Y_2BaCuO_5 + CuO$, III – $Y_2Cu_2O_5 + CuO$.

Всего обнаружено три участка различного состава, обозначенных на рис. 3.31 римскими цифрами. Состав области I общей толщиной около 70 мкм соответствует ожидаемому продукту взаимодействия по реакции (3.3). Она разделилась на две части: одна часть (около 30 мкм) осталась на стороне таблетки $BaCuO_2$, в то время как другая, толщиной 40 мкм – на стороне таблетки $Y_2Cu_2O_5$. Область II толщиной около 100 мкм находится на стороне $Y_2Cu_2O_5$ и соответствует по составу двухфазной смеси Y_2BaCuO_5 и CuO . Такая смесь может появиться в результате взаимодействия:

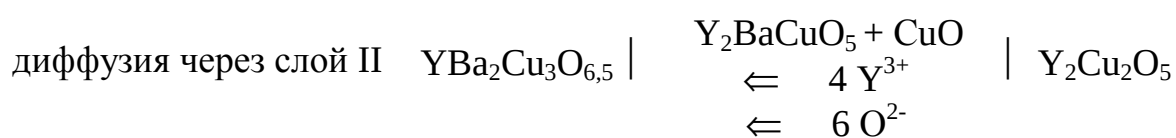
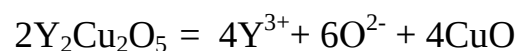


Концентрационные профили Y и Cu в области III, отвечающей самому плотному и толстому участку диффузионной зоны, на первый взгляд выглядят хаотичными. На всем протяжении сканирования колебания концентраций Y и Cu «противоположны по фазе» и, следовательно, отражают реальные изменения элементного состава, а не связаны с изменениями интенсивности, например, из-за рельефа или пористости образца. Именно таким и должен быть сигнал в двухфазной области – смеси $Y_2Cu_2O_5$ и CuO – при движении зонда через случайно чередующиеся вдоль пути сканирования зерна двух фаз. Расчет показывает, что на всех участках профилей молярное соотношения Cu/Y > 2, т.е. соответствует нахождению CuO как второй фазы по всему слою области III.

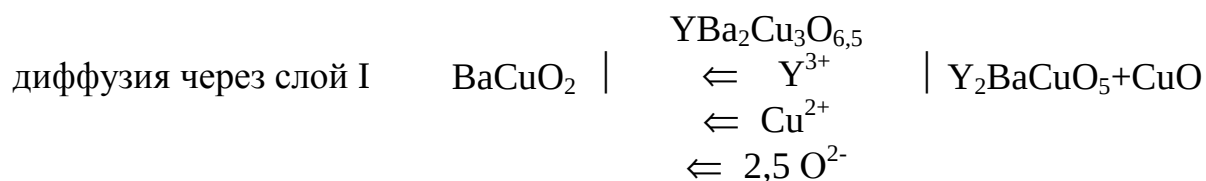
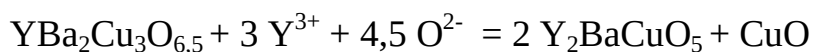
В области III аналитический сигнал Ba L α близок к фоновому. Отдельные всплески концентрации Ba, например, на расстоянии 60, 420 и 500 мкм от поверхности раздела, связаны с пересечением зондом каналов облегченной диффузии – микротрещин, межкристаллитных пор.

Таким образом, состав области III, т.е. преобладающей и самой плотной части диффузионной зоны, вообще не отвечает возможным продуктам взаимодействия $Y_2Cu_2O_5$ с BaCuO₂. Собственно реакционную зону составляют лишь более тонкие слои I и II диффузионной зоны. Положение слоя I относительно исходной поверхности раздела отвечает ожидаемому направлению переноса при взаимодействии – в сторону BaCuO₂. Учитывая полученные результаты, схема диффузионного переноса и реакций на границах слоев зоны может быть представлена следующим образом:

граница слоев II и III:

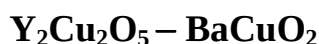


граница слоев I и II:



Слой III возникает в результате обычной (нереакционной) диффузии наиболее подвижного компонента CuO (4 моль в приведенной схеме), образующегося на границе II – III и распространяющегося в обратном направлении – в сторону $Y_2Cu_2O_5$. Не встречая на границе зоны с $Y_2Cu_2O_5$ реагента, способного связать его химически, подвижный CuO диффундирует из зоны в исходный купрат иттрия, заполняя его поры. Последнее подтверждается тем фактом, что в слое III участки чистого CuO не наблюдались, из чего следует, что зерна оксида меди имели размеры существенно меньше диаметра зонда – 1 мкм. Очевидно, CuO в этой части зоны распределялся в межкристаллитном пространстве зерен $Y_2Cu_2O_5$. Диффузия CuO продолжается и через границу плотного слоя, но здесь его количества еще не хватает для заметного заполнения пор. Вместо реакционной диффузии мы в этом случае имеем дело с обычной диффузией в среде химически невзаимодействующих компонентов, которая приводит к расслоению первично образующейся реакционной зоны. Впервые возможность подобного нереакционного расслоения в небинарных разрезах систем мы наблюдали в системе $Y_2Cu_2O_5 - YBa_2Cu_3O_x$ (разд. 3.3.1).

По характеристическим излучениям бария, иттрия и меди в различных точках концентрационных кривых вдоль следа сканирования были количественно определены изменения фазового состава диффузионного слоя (табл. 3.15 и рис. 3.32).

Мольный состав слоя продуктов реакции в диффузионной паре

№ точ ки	I_{Y} , мм	I_{Cu} , мм	I_{Ba} , мм	C_M , моль/см ³			Мольный состав
				Y	Cu	Ba	
1	127	114	—	0,174	0,0588	—	0,0087Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0414 CuO
2	136	88	—	0,0188	0,0452	—	0,0094 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0264 CuO
3	110	75	—	0,0152	0,0382	—	0,0076 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,023 CuO
4	76	109	—	0,0106	0,0560	—	0,0053 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0454 CuO
5	64	105	—	0,0089	0,0540	—	0,00445 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0451 CuO
6	86	119	—	0,0119	0,0612	—	0,00595 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0493 CuO
7	59	138	—	0,0082	0,0716	—	0,0041 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0634 CuO
8	53	133	—	0,0074	0,0684	—	0,0037 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,061 CuO
9	121	80	—	0,0167	0,0416	—	0,00835 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0249 CuO
10	71	113	—	0,0099	0,0580	—	0,00495 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0481 CuO
11	84	98	—	0,0117	0,0508	—	0,00585 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0391 CuO
12	33	166	—	0,0046	0,0860	—	0,0023 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0814 CuO
13	28	162	—	0,0039	0,0840	—	0,00195 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0801 CuO
14	60	161	—	0,0084	0,0836	—	0,0042 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0752 CuO
15	83	133	—	0,0115	0,0684	—	0,00575 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0569 CuO
16	42	151	—	0,0058	0,0780	—	0,0029 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0722 CuO
17	115	91	—	0,0159	0,0468	—	0,00795 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0309 CuO
18	82	146	—	0,0114	0,0756	—	0,0057 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0642 CuO
19	44	151	—	0,0060	0,0780	—	0,003 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,072 CuO
20	115	106	—	0,0159	0,0548	—	0,00795 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0389 CuO
21	51	156	—	0,0070	0,0808	—	0,0035 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0738 CuO
22	80	122	—	0,0111	0,0628	—	0,00555 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0517 CuO
23	51	158	—	0,0070	0,0820	—	0,0035 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,075 CuO
24	133	103	—	0,0184	0,0532	—	0,0092 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0348 CuO
25	143	76	—	0,0198	0,0392	—	0,0099 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0194 CuO
26	52	145	—	0,0072	0,0752	—	0,0036 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,068 CuO
27	59	130	—	0,0082	0,0668	—	0,0041 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0586 CuO
28	117	93	—	0,0156	0,0480	—	0,0078 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0324 CuO
29	52	133	—	0,0072	0,0684	—	0,0036 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0612 CuO
30	36	135	—	0,0050	0,0700	—	0,0025 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,065 CuO
31	44	142	—	0,0060	0,0736	—	0,003 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0676 CuO
32	127	130	—	0,0174	0,0668	—	0,0087 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,04894CuO
33	152	39	—	0,0210	0,0200	—	0,0105 Y ₂ Cu ₂ O ₅ +0,001 CuO
34	160	116	—	0,0220	0,0600	—	0,011 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,038 CuO
35	172	77	—	0,0238	0,0400	—	0,0119 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0162 CuO
36	46	142	—	0,0064	0,0736	—	0,0032 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0672 CuO
37	64	109	—	0,0089	0,0560	—	0,0045 Y ₂ Cu ₂ O ₅ + 0,0471 CuO
38	139	33	64	0,0193	0,0170	0,0079	0,0079Y ₂ BaCuO ₅ +0,0017Y ₂ Cu ₂ O ₅ +0,0056CuO
39	51	82	103	0,0070	0,0423	0,0127	0,0063YBa ₂ Cu ₃ O _x +0,0003Y ₂ Cu ₂ O ₅ +0,0226CuO

I_{Y} , I_{Cu} , I_{Ba} - интенсивности отражения иттрия, меди и бария на концентрационных профилях;

C_M – мольная концентрация элементов в каждой точке концентрационной кривой.

Схема строения и дальнейшего развития образующейся диффузионной зоны представлена на рис. 3.33.

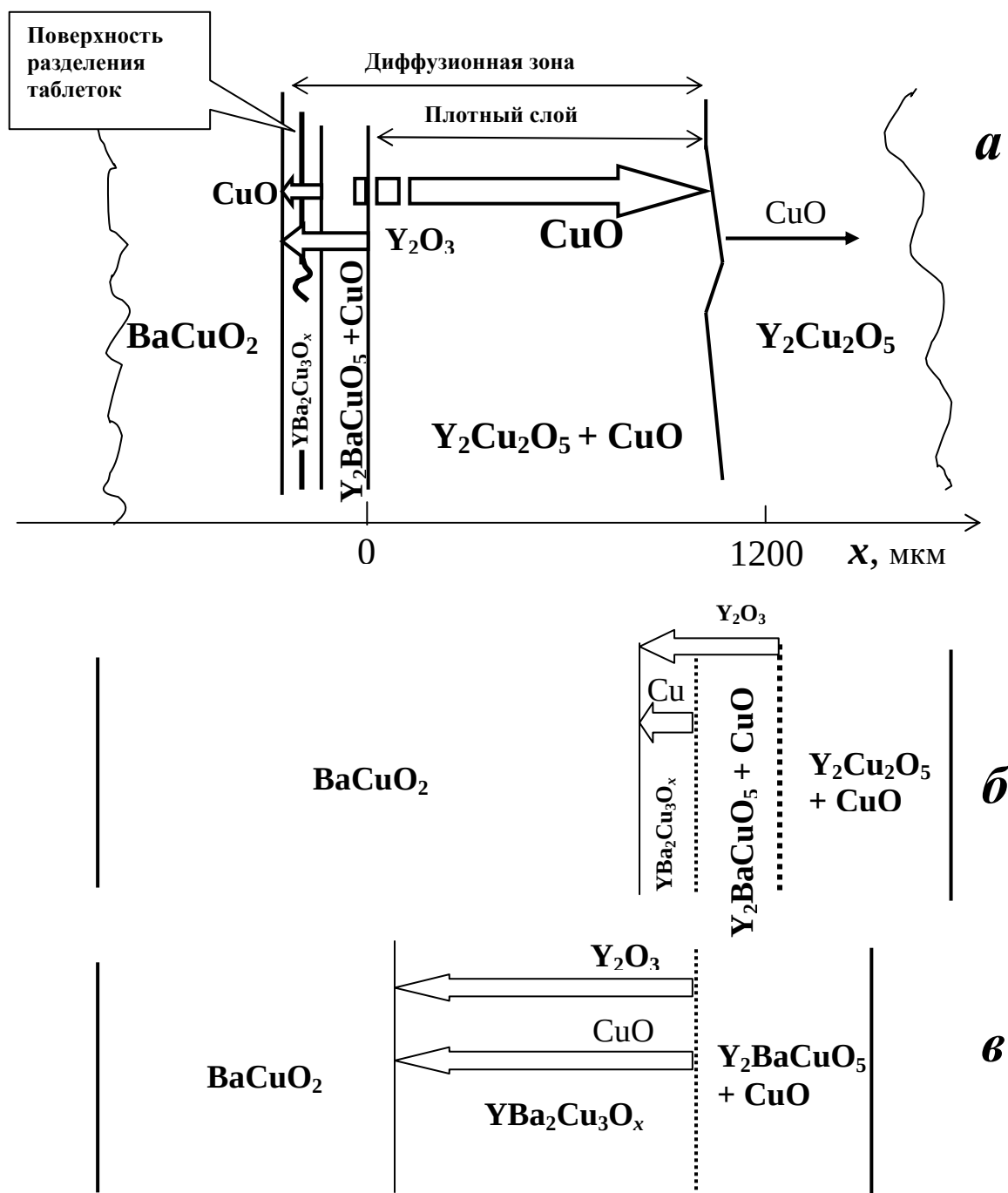
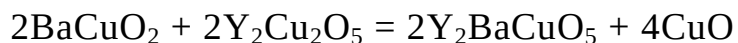


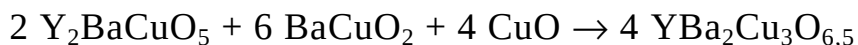
Рис. 3.33. Схема взаимодействия на плоской поверхности раздела $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaCuO_2 : *а* – строение реакционной зоны в начале взаимодействия; *б* – весь объем $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ уплотняется диффузионным потоком CuO из реакционной зоны; *в* – слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ разрастается до полного расходования Y_2BaCuO_5 .

Суммарное уравнение приведенных выше реакций на поверхностях раздела:



показывает, что в результате диффузионного оттока оксида меди из реакционной зоны уже образовавшийся целевой продукт – купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ разлагается по реакции (3.4) до Y_2BaCuO_5 . Обратим внимание, что такое смещение равновесий реакций становится возможным именно вследствие нереакционного расслоения зоны продуктов, необходимой предпосылкой которого является небинарность разреза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Как отмечалось в разд. 3.3.1., в истинно бинарных сечениях систем неограниченная диффузия из реакционной зоны невозможна – здесь каждый из перемещаемых компонентов на всех фазовых границах связывается химически, реагируя с исходными или промежуточными соединениями.

Из выявленной картины строения диффузионной зоны на начальной стадии взаимодействия вытекает следующая картина его дальнейшего протекания. Диффузионный отток CuO из зоны продолжается до полного заполнения межкристаллитного пространства $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (рис. 3.33в). После этого начинается рост слоя целевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис. 3.33г), продолжающийся до полного исчерпания зеленой фазы по реакции:



Полученные результаты позволяют в полной мере оценить, насколько сильно может сказаться неблагоприятное влияние изучаемого расслоения реакционной зоны на торможение твердофазного синтеза в многокомпонентных системах.

3.4. Изучение возможности ускоренного проведения синтеза сложных купратов

Обнаруженный в разделе 3.3.1 эффект расслоения диффузионной зоны приводит к распаду уже появившегося в зоне целевого продукта. Этот результат получен в опытах с компактированными реагентами. Ввиду значения для технологии получения ВТСП представляет интерес проверить возможность его проявления в порошкообразных реакционных смесях.

Изучение фазового состава при малых временах синтеза в порошкообразных шихтах. Для изучения возможности эффекта расслоения реакционной диффузионной зоны в порошкообразных смесях был изучен процесс синтеза сверхпроводникового купрата бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по керамической технологии. Важно было обратить внимание на развитие синтеза при малых временах обжига.

Для приготовления шихты фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ исходные реагенты BaCO_3 , Y_2O_3 и CuO , взятые в соответствующем молярном соотношении, смешивали в агатовой ступке, брикетировали и обжигали на воздухе при 900°C . Были выбраны малые времена обжига: 5, 35, 60 и 260 мин. При таких малых временах получаемый продукт, конечно, далек от однофазного купрата бария-иттрия, и ранее они изучались мало.

На рис. 3.34 представлены дифрактограммы продуктов взаимодействия BaCO_3 , Y_2O_3 и CuO при 900°C при различных временах обжига. Из полученных данных видно, что конечный продукт представляет собой смесь различных фаз, а именно: BaCO_3 , CuO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Для наглядности полученных результатов по данным РФА была построена диаграмма, отражающая динамику роста фаз в процессе синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис. 3.35).

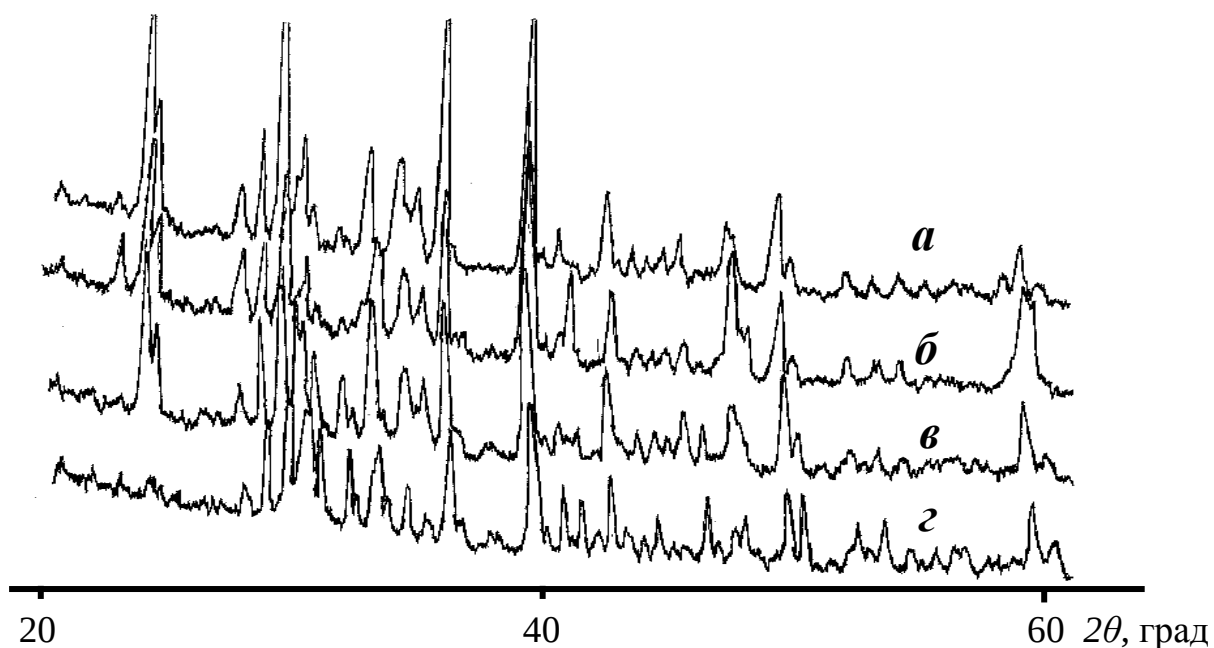


Рис. 3.34. Дифрактограммы порошкообразных смесей $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ при температуре $900^\circ C$ при различных временах выдержки, мин.: *a* – 5; *б* – 35; *в* – 60; *г* – 260.

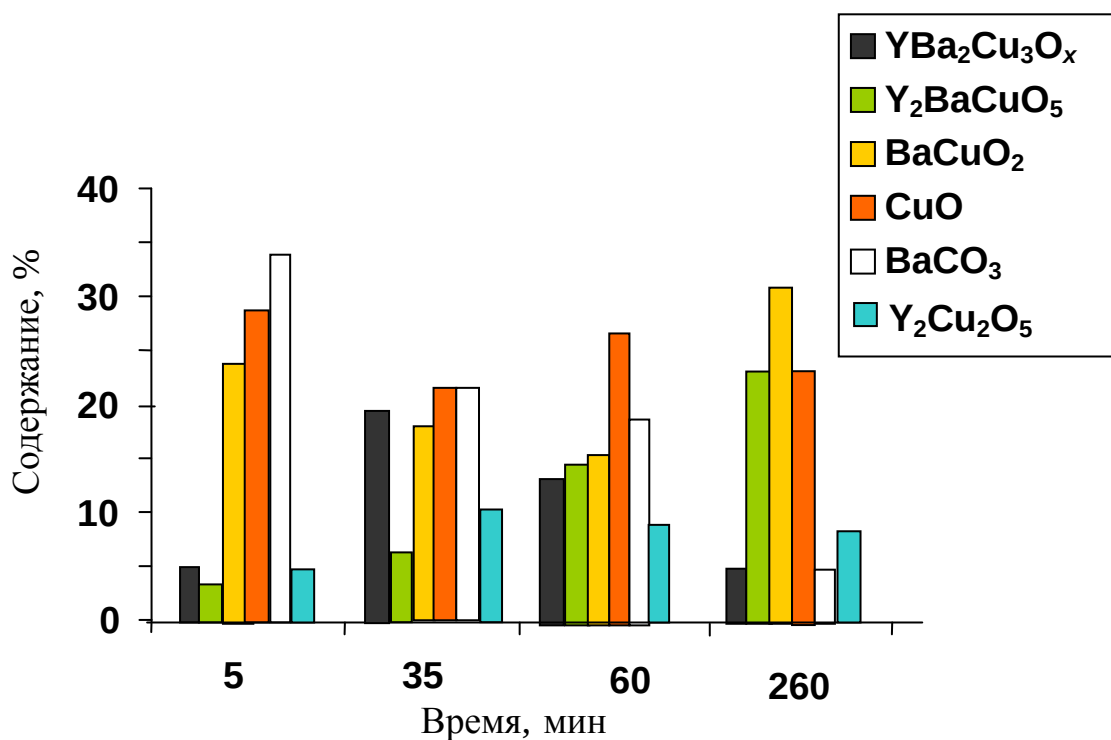
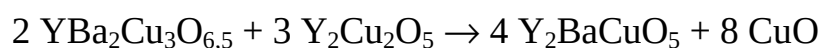


Рис. 3.35. Диаграмма роста фаз в порошкообразной смеси $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ при $900^\circ C$ при различных временах отжига.

Из представленной диаграммы видно, что в порошкообразной смеси после 5 мин синтеза образуется некоторое количество $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (5 масс. %), а уже к 35 мин отжига содержание целевой фазы достигает 20 масс. %. Дальнейший ход синтеза показывает, после 35 мин отжига содержание $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ начинает снижаться, что свидетельствует, очевидно, о разложении уже синтезированного продукта. При этом наблюдается рост содержания “зеленой” фазы Y_2BaCuO_5 . В реакционной смеси обнаруживается и промежуточный продукт $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Его содержание труднее определить количественно из-за наложения рефлексов. После 35 мин синтеза прослеживается тенденция к снижению его содержания. Таким образом, наметившийся вначале синтеза быстрый рост содержания целевого продукта, затем начинает снижаться при одновременном повышении содержания Y_2BaCuO_5 и CuO и уменьшении содержания $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Такой ход реакции позволяет заключить, что в порошкообразной смеси наблюдается взаимодействие уже синтезированного купрата с промежуточным продуктом по реакции:



так же, как это наблюдалось и при взаимодействии компактированных реагентов (раздел 3.3.2).

За счет нереакционной диффузии происходит «отток» меди из зоны реакции. Это будет продолжаться до тех пор, пока медь не заполнит все поры в $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, и лишь затем начнется образование целевого продукта уже по реакции:



но для этого требуются десятки часов. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что причина длительного синтеза сверхпроводникового купрата в порошкообразных смесях заключается в разложении уже синтезированного продукта, что полностью согласуется с данными, полученными в предыдущем разделе.

Установленный механизм развития реакционной зоны позволяет указать пути существенного ускорения синтеза сверхпроводникового купрата. Они предполагают, например, оптимальный выбор прекурсоров для заключительной стадии твердофазного синтеза, при котором исключается нереакционное диффузионное расслоение зоны. Для этого составы реагентов в заключительной стадии синтеза должны находиться на истинно бинарном сечении реакционной системы.

Учитывая фазовые соотношения в системе $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ (рис.1.8), а также результаты опытов с компактированными реагентами, в качестве такого прекурсора было предложено использовать предварительно синтезированный бинарный оксид $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ [144]. Его выбор представляется оптимальным и с точки зрения стехиометрии, чтобы связать более медленные компоненты BaO и Y_2O_3 в необходимом молярном соотношении, и исключить образование фазы $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, которая вступает во взаимодействие с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с образованием “зеленой” фазы Y_2BaCuO_5 .

Проведенные выше исследования взаимодействия таблетированных реагентов $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ и CuO показали, что за время отжига в течение 24 ч образовался слой фазы 123 толщиной более 1 мм (раздел 3.2). Это привело к мысли о необходимости изучения процесса синтеза сверхпроводникового купрата бария-иттрия с использованием прекурсора $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ и на порошках.

Оптимизация синтеза прекурсора $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$. Для успешного решения вопроса, связанного с оптимизацией синтеза, термическим поведением и свойствами соединения $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ необходима систематизация материала по фазовому равновесию в системе $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3$. На рис. 3.36 показана совмещенная диаграмма фазовых соотношений в системе $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ [42]. Из представленной диаграммы видно, что интересующее нас соединение состава $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ существует в интервале температур 1020–1140°C. По мнению авторов [42], если при синтезе в качестве исходных компонентов взят BaCO_3 , то возможно образование соединения состава $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 \cdot \text{CO}_2$. Это

может привести к разложению уже синтезированного прекурсора при его длительном хранении на воздухе.

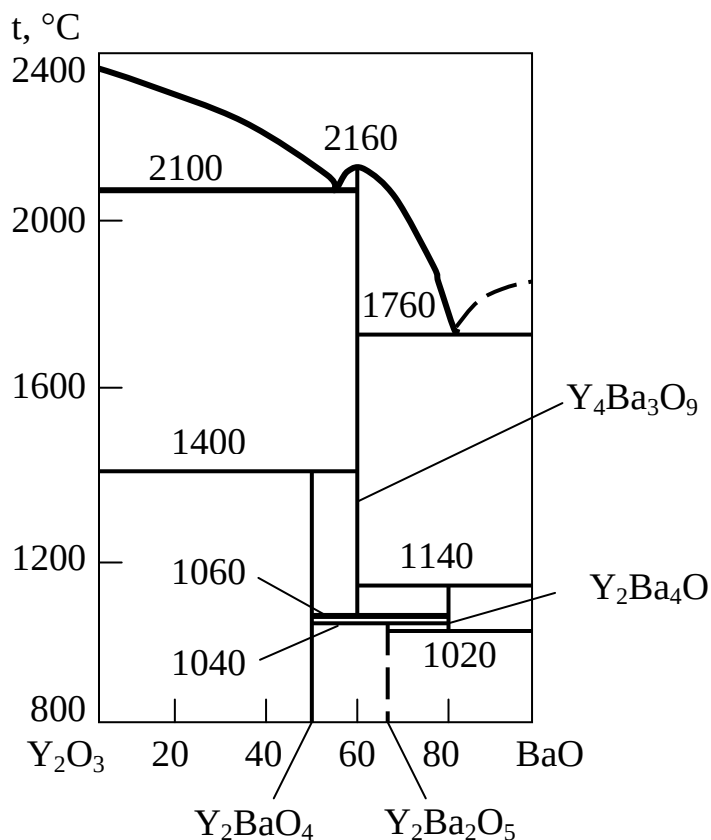


Рис. 3.36. Диаграмма состояния системы Y_2O_3 – BaO.

Исходя из температурного интервала устойчивости $Y_2Ba_4O_7$ синтез прекурсора проводили в интервале температур 1080 – 1130 $^\circ C$. Учитывая возможное разложение $Y_2Ba_4O_7$ при охлаждении печи, по окончании обжига таблетки закаляли на воздухе. Часть образцов охлаждали с печью. Идентификацию продукта синтеза проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3.

Практически однофазный оксид $Y_2Ba_4O_7$ удалось получить после 4 часов обжига при температуре 1130 $^\circ C$ с последующей закалкой образцов на воздухе. На рис. 3.37 представлена его дифрактограмма. Все сильные рефлексы на дифрактограмме относятся к фазе $Y_2Ba_4O_7$. Небольшой пик при $2\theta = 24^\circ$, возможно, связан со следами $BaCO_3$.

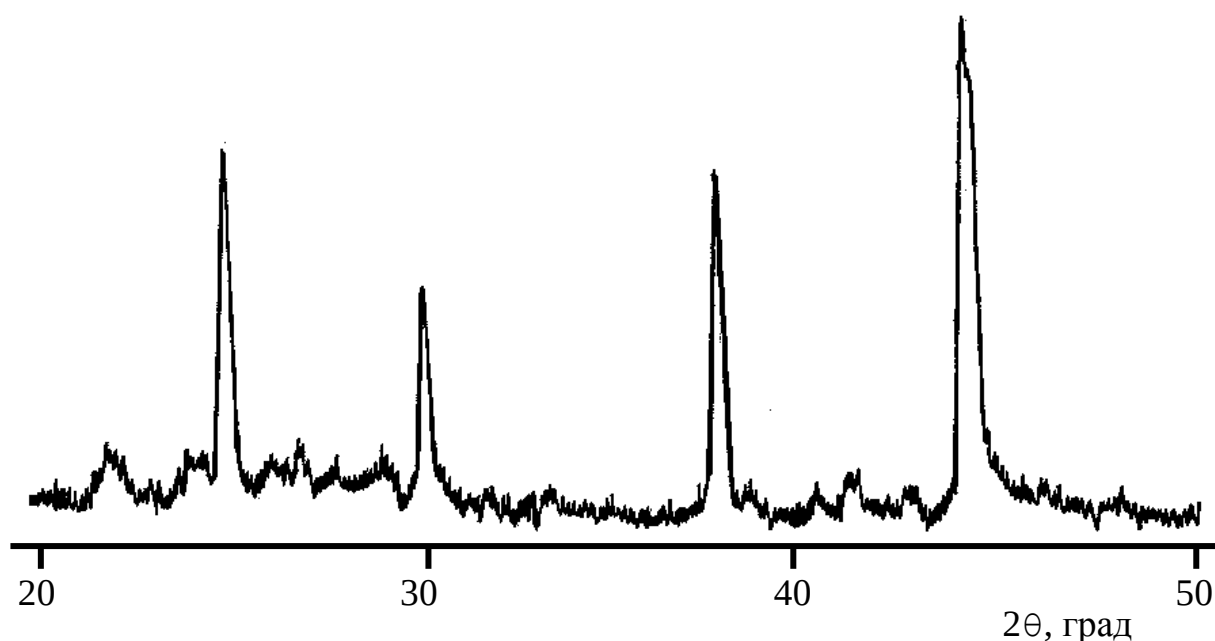
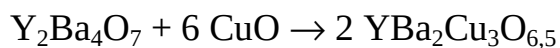


Рис. 3.37. Дифрактограмма продукта обжига порошкообразной смеси $Y_2O_3 + BaCO_3$ при $1130^\circ C$ в течение 4 ч.

Ускоренный синтез купрата бария-иттрия в порошкообразной смеси реагентов. С целью изучения возможности более быстрого синтеза сверхпроводника состава $YBa_2Cu_3O_x$ по реакции:



приготовленный прекурсор $Y_2Ba_4O_7$ смешивали с оксидом меди CuO в молярном соотношении 1:6, прессовали в брикеты, помещали их в нагретую печь и извлекали после заданного времени выдержки и при температуре, указанной в табл.3.16

Таблица 3.16

Условия синтеза образцов состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и содержание целевого продукта

№ образца	Температура синтеза, $^\circ C$	Время выдержки, мин.	Содержание $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, %
1	880	5	95
2	880	35	94
3	880	60	90
4	880	260	80

Идентификацию продукта синтеза выполняли рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН–4, используя эталонный образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ и калибровочную кривую для смесей $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ и Y_2BaCuO_5 .

На рис. 3.38 в качестве примера приведена дифрактограмма смеси порошка состава $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 + 6 \text{CuO}$ после 35 мин выдержки при 880°C . Все сильные рефлексы на представленной дифрактограмме соответствуют целевому продукту – фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Небольшие пики при $2\theta = 45,1^\circ$ и 38° соответствуют наличию фаз исходных реагентов CuO и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ соответственно. Всплеск при $2\theta = 37,7^\circ$ свидетельствует о наличии в смеси “зеленой” фазы Y_2BaCuO_5 . Таким образом, после 35 мин обжига при 880°C в реакционной смеси кроме ожидаемого продукта взаимодействия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и следов исходных компонентов CuO и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ обнаруживается незначительное количество фазы Y_2BaCuO_5 .

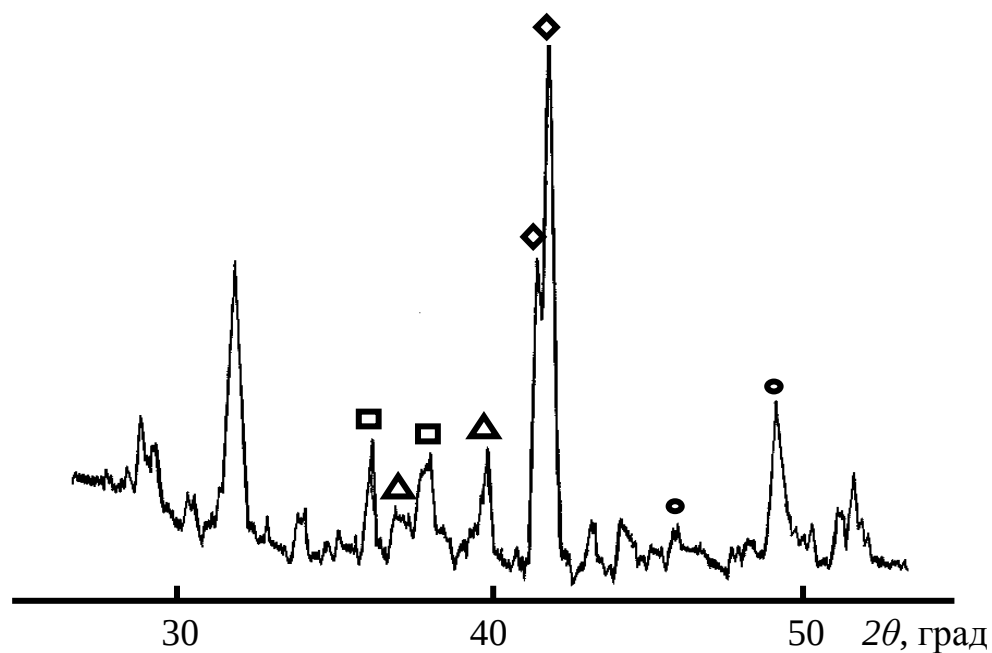


Рис. 3.38. Дифрактограмма порошкообразной смеси $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 + 6 \text{CuO}$ после 35 мин выдержки при 880°C :

◆ – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; ● – CuO ; ■ – $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$; ▲ – Y_2BaCuO_5 .

Диаграмма изменения фазового состава в смеси оксида меди с прекурсором в зависимости от времени обработки при 880°C представлена на рис. 3.39.

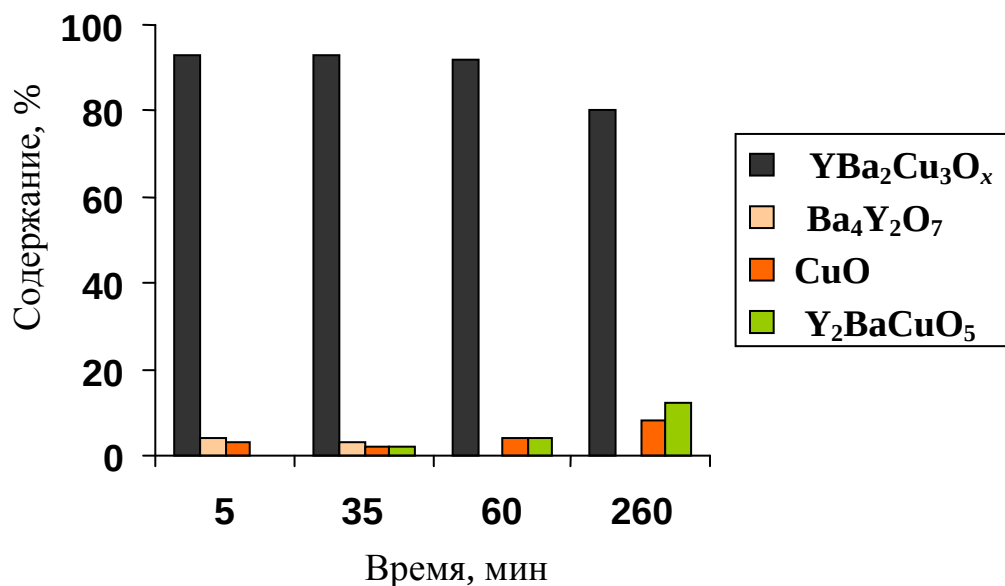


Рис. 3.39. Диаграмма изменения количества фаз при синтезе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в смеси $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 + 6 \text{CuO}$ при 880°C.

Наиболее удивительным результатом является возможность получения практически однофазного (95 масс. %) продукта $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ уже за 5 минут синтеза при температуре 880°C. Из представленной диаграммы видно, что в первые минуты синтеза остается незначительное количество непрореагировавших исходных компонентов $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ (3 масс. %) и CuO (2 масс. %). Материалы с таким содержанием примесей уже представляют интерес для практического применения, например, в качестве экранов электромагнитного излучения.

К сожалению, увеличение длительности термообработки приводит к дальнейшему росту примесных фаз, но уже не исходных реагентов, а продуктов разложения Y_2BaCuO_5 и CuO . При этом содержание целевого продукта снижается от 94% при 35 мин синтеза до 80% – при 260 мин синтеза (рис. 3.39). Это связано, видимо, с рассмотренным ранее нереакционным расслоением при взаимодействии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с такими

фазами как $Y_2Cu_2O_5$, которые могут появиться в этой шихте как локальные неоднородности. Образование небольшого количества фазы $Y_2Cu_2O_5$ при взаимодействии с продуктом реакции и дает “зеленую” фазу.

С другой стороны, полученный результат позволяет в полной мере оценить, насколько сильное влияние может оказать изучаемое расслоение реакционной диффузионной зоны на протекание твердофазного синтеза в многокомпонентной системе.

Предложенный способ является заманчивым и дает возможность получить практически однофазный продукт за значительно более короткое время и при более низкой температуре обжига. Для более полного использования преимуществ ускоренного синтеза требуются, очевидно, достаточно прецизионное технологическое оборудование и качественное сырье.

ВЫВОДЫ

1. С помощью рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализов уточнены оптимальные условия синтеза сверхпроводникового купрата бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в порошкообразных смесях реагентов, составленных из сырьевых компонентов, имеющихся в Украине. С целью возможного расширения сырьевой базы получения оксидных сверхпроводников изучено влияние различных видов барийсодержащих компонентов (карбонат, пероксид, нитрат) на синтез купрата бария-иттрия.
2. Изучено протекание твердофазного взаимодействия в модельных условиях – на плоской поверхности раздела компактированных простых и сложных оксидных компонентов в девяти системах: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaCuO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{CuO} - \text{BaCuO}_2$, $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 - \text{CuO}$. Определены условия синтеза (температурно-временные режимы обжига, условия горячего прессования) образцов для составления диффузионных пар при изучении взаимодействий в модельных условиях.
3. Впервые установлено строение и определен фазовый состав продуктов в реакционных зонах при взаимодействиях на плоской поверхности раздела в указанных системах. В этих условиях сверхпроводниковый купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ образуется в двух системах $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 - \text{CuO}$. Однако, выход и скорость его образования крайне различны – они намного ниже в первой из указанных систем, в которой обнаруживаются также промежуточные продукты Y_2BaCuO_5 и CuO .
4. Определены направления преимущественного диффузионного переноса в исследуемых системах. Составлены схемы ионного переноса при твердофазном взаимодействии в различных разрезах системы $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$, а также уравнения химических превращений на поверхностях раздела фаз.

5. В системе $\text{BaCuO}_2 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ обнаружен неожиданный эффект: распад уже образовавшегося тройного оксида – купрата иттрия-бария 123 на купрат с меньшим содержанием меди и CuO в результате переноса более подвижного компонента CuO за пределы реакционной зоны. Этот эффект – расслоение реакционной диффузионной зоны – приводит к значительному замедлению окончательного синтеза многокомпонентного целевого продукта.
6. Для изучения развития реакционной зоны в условиях ее расслоения методом сканирующей электронной микроскопии получены профили распределения меди, бария и иттрия вдоль направления реакционной диффузии в системах: $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{BaCuO}_2$. Установлено, что быстрее всего диффундируют ионы меди и иттрия, и лишь затем ионы бария, что является причиной расслоения реакционной зоны и резкого замедления синтеза однофазного сверхпроводникового оксида.
7. Разработан и запатентован метод ускоренного синтеза высоко-температурного сверхпроводника состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с использованием прекурсора $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$, позволяющий значительно снизить время синтеза и резко увеличить скорость протекания процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bednorz J., Mueller K. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System // Z.Phys.B.- 1986.- V.64. – P.189-193.
2. Mueller K.A., Bednorz J.G. The discovery of a class of high-temperature superconductors // Science. – 1987. – V.237. – P.1133-1135.
3. Chu C.W., Hor P.H., Meng R.D. et. al. Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V.57, №4. – P.405-407.
4. Rao C.N.R., Cingolani G. High- T_c superconductivity in quasi two-dimensional copper oxides of K_2NiF_4 structure // Current Sci. – 1987. – V.56, №2. – P.47-49.
5. Cava R., Batlogg B., van.Dover R. et al. Bulk Superconductivity at 91 K in Single-phase Oxygen-deficient Perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ // Phys. Rev. Lett.- 1987.- V.58, №16. – P.1676-1679.
6. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.G. et. al. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V.58, №9. – P. 908-910.
7. Лихарев К.Х., Черноплеков Н.А. Перспективы практического применения высокотемпературной сверхпроводимости // ЖВХО. – 1989. – Т.34, №4. – С.398-450.
8. Гребенщиков Р.Г., Микиртичева Г.А., Чигарева О.Г., Романов Д.Р. Фазовые превращения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 1000-1300°C // Доклады АН СССР. – 1988. – Т.302, №3. – С.626-630.
9. Huang T.W. et. al. The formation of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ through solid state reaction // J. Cryst. Growth. – 1988. – V.91. – P.402-409.
10. Кругляшов Л.А., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Кинетика и механизм твердофазного синтеза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т.40, №9. – С.1413-1418.
11. Jorgensen J., Shaked H., Hinks P. et al. Oxygen vacancy ordering and superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Physica C.–1988.– V.153-155, P. 578-581.

12. Nakai I., Sueno S., Okamura F., Ono A. X-ray single crystal structure analysis of tetragonal $\text{Ba}_2\text{YCu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$, a high temperature form of the superconductor // Jpn. J. Appl. Phys.-1987.– V.26, №5. – P. L788 – L790.
13. Франк-Каменецкая О.В., Филатов С.К., Мошкин С.И. и др. Синтез, рентгеновская диагностика и структура кристаллов в широком интервале температур // Высокотемпературная сверхпроводимость. Актуальные проблемы. – Ленинград: Изд. ЛГУ. – 1989.– Вып.1. – С.6-45.
14. Wong-Ng W., Roth W., Swartzendruber R.S. et al. X-Ray powder characterization $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ // Adv. Cer. Mat. – 1987. – V.2, №3B. Spec. Issue. – P.565-576.
15. Izumi F., Assano M., Ishigami T. et al. Crystal structure of the tetragonal form $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ // Jpn. J. Appl. Phys. – 1987. – V.26, №7. – P.L1214-L1217.
16. Yan Q., Zhang P., Jin L. et al. Crystal structure of the high- T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ using neutron diffraction // Phys. Rev. B.– 1987. – V.36, №10.– P.5599-5601.
17. Beech F., Miraglia S., Santoro A. et al. Neutron study of the crystal and vacancy distribution in the superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ // Phys. Rev. B. – 1987. – V.35, №16. – P.8778-8781.
18. Williams A., Kwei G., Dreele R. Joint X-ray neutron refinement of the structure of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: precision structure, anisotropic thermal parameters, strain and cation disorder // Phys. Rev. B. – 1988. – V.37, №13. – P.7960-7962.
19. Antson O., Hiismaki P., Povry H. et al. A high-resolution neutron powder diffraction study on high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Solid State Commun. V.64, №5. – P.757-760.
20. Francois M., Junod A., Yvon K. A study of the Cu-O chains in the high T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high resolution powder diffraction // Solid State Commun. – 1988. – V.66, №10. – P.1117-1125.

21. Capponi J., Chaillout C., Hewat A. et al. Structure of the 100 K superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ between (5-300) K by neutron powder diffraction // *Europhys. Lett.* – 1987. – V.3 (12). – P.1301-1307.
22. Kajitani T., Oh-ishi K., Kikuchi M. et al. Neutron diffraction study on orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ and tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$ // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1987. – V.26, №7. – P.L1144-L1147.
23. Jorgensen J. D., Beno M.A., Hinks D.G. et. al. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V.36, №7. – P.3608-3615.
24. Beno M., Soderholm L., Capone D. Structure of the single-phase high-temperature $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V.51, №1. – P.57-60.
25. Isumi F., Nakai I. Crystal structures of high- T_c superconductors and related compounds // *J. Crystallogr. Soc. Japan.* – 1987. – V.29, №6. – P.363-373.
26. Слейт А.У., Мессмер Р.П., Мэрфи Р.П. и др. Высокотемпературные сверхпроводники. – М.: Мир, 1988. – 400с.
27. Антонов В.А., Арсеньев П.А., Коваль О.И. Влияние изменения составов катионной и анионной подрешеток на сверхпроводимость керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Изв. АН СССР, неорганические материалы.* – 1990. – Т.26, №12. – С.2625-2630.
28. Байков Ю.М., Шалкова Е.К., Ушакова Т.А. Подвижность кислорода в купрате бария-иттрия // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* – 1993. – Т.6, №3. – С.449-482.
29. Beyers R. Oxygen Ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Physica C.* – 1989. – V.162-164. – P.548-549.
30. Farneth W.E., Bordia R.K., McCarron E.M. et. al. Influence of oxygen stoichiometry on the structure and superconducting transition temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Solid State Comm.* – 1988. – V.66, №9. – P.953-959.
31. Cava R.J., Batlogg B., Sunchine S.A. et. al. Studies of Oxygen-Deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and superconductivity Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O // *Physica C.* – 1988. – V.153-155. – P.560-565.

32. Nakanishi S., Kogachi M., Sasakura H. Et. al. The orthorhombic to tetragonal transition under controlled oxygen content in high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ // Jpn. J. Appl. Phys. Pt.2. – 1988.- V.27, №3. –P.329-332.
33. Werder D.J., Chen C.H., Cava R.J., Batlogg B. Diffraction evidence for oxygen-vacancy ordering in annealed $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ ($0,3 < \delta < 0,4$) superconductors // Phys. Rev. B. – 1988. – V.37, №4. – P.2317-2319.
34. Swaminathan K./ Janaki J., Rao G.V.N. et. al. Thermal stability of superconducting $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ in different enviroments // Mat. Lett. – 1987. – V.6, №8-9. – P.261-264.
35. NamgungC., Inine J.T.S., Binks J.H., West A.R. Orthorhombic-tetragonal transition in $YBa_2Cu_3O_7$ // Supercond.Sci.Technol. – 1988. – V.1. – P.169-172.
36. Грабой И.Э., Зубов И.В., Илюшин А.С. и др. Влияние кислородной нестехиометрии на структуру и физические свойства $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Физ. тв. тела. – 1988. – Т.30, №11. – С.3436-3443.
37. Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А. $P(O_2)$ -Т фазовая диаграмма купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ // Доклады АН УССР. - 1988. - Сер.Б, №3. - С.59-62.
38. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Greene L.H. et al. Oxygen and Rare-ear the Doping of the 90K Superconducting Perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Phys.Rev.B. - 1997. - V.55, №8. - P.3940-3945.
39. Roth R.S., Davis K.L., Dennis J.R. Phase quilibria and crystal chemistry in the system Ba-Y-Cu-O // Adv.Ceram.Mat. - 1993. - V.2, №3B. - P.303-313.
40. Bykov A.B., Demianets L.N., Zibrov J.P. et al. Crystallization of high temperature superconductors from nonstoichiometric melts // J.Cryst.Gravth. - 1993. - V.91, №.3. - P.302-307.
41. Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в $YBa_2Cu_3O_x$ // Физ.низк.темп. - 1989. - Т.15, №1. - С.8-16.

42. Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. Электронная структура и физикохимические свойства высокотемпературных сверхпроводников. - М.: Наука, 1990. – 240с.
43. Frase K.G., Clark D.R. Phase compatibilities in the system Y_2O_3 -BaO-CuO // Adv.Ceram.Mater. - 1995. - V.2, №3B. - P.295-302.
44. Wang G., Hwu S., Song S.N. et al. 950 degr.C subsolidus phase diagram for Y_2O_3 -BaO-CuO system in air // Adv.Ceram.Mater. - 1987.- V.2, №3B.-P.329-336.
45. Goodenough J.B. Conducting and Superconducting Oxides // J. Mater. Educ. – 1987. – V.9, №6. – P.619-673.
46. Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C. Et. al. On the Structural Aspects of the $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ Series // Int. Symp. High. Temp. Supercond.: Relationship between Properties, Structure and Solid State Chem. – San Diego, USA. Proceedings. – 1989. – P.76-96.
47. Manthiram A., Swinnea J.S., Sui Z.T. et. al. The Influence of Oxygen Variation on the Crystal Structure and Phase Composition of the Superconductors $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V.109. – P.6667-6669.
48. Tagawa H., Mizusaki J., Hayakawa K., Hirano K. High-temperature X-ray Diffraction of $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ under Controlled Oxygen Pressure // Physica C. – 1991. – V.190. – P.167-168.
49. Specht E.D., Sparks C.J., Dhere A.G. et al. Effect of Oxygen Pressure on the Orthorhombic-tetragonal Transition in the High- temperature Superconductors $YBa_2Cu_3O_x$ // Phys. Rev. B. – 1988. – V.37, №13. – P.7426-7436.
50. Майкин С.В., Кузьмина М.А., Нардов А.В. Выращивание, морфология и дефектность кристаллов ВТСП// Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. 1 выпуск. – Под ред. проф. А.А.Киселева. – Л., “Машиностроение”, 1990. – С.65-74.

51. Кошечева С.Н., Фотиев В.А., Фотиев А.А., Зубков В.Г. Фазовый состав и соотношения в системах $\text{BaO-R}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, где R – Р.З.Э.и Y // Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, №7. – С.1491-1494.
52. Michel C., Raveau B. Lex oxides A_2BaCuO_5 (A=Y, Sm, Gd, Eu) // J. Sol. St. chem. – 1982. – V.43, №1. – P.73-80.
53. Kowalewski J., Nikl D., Assmus W. Crystal growth and characterisation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys.C. - 1988. - V.153-155. - P.429-430.
54. Wong-ng W., Paretzin B., Fuller J.E.R. Crystal Chemistry and Phase Equilibria Studies of the $\text{BaO}(\text{BaCO}_3)\text{-R}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ System. IV Crystal Chemistry and Sybsolidus Phase Relationship Studies of the CuO-rich Region of the Ternary Diagrams, R=lanthanides // J.Solid State Chem. - 1990.- V.85. - P.117-132.
55. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. - М.: Мир, 1969. - Ч.2. - 494 с.
56. Гребенщиков Р.Г., Микитричева Г.А., Шитова В.И. Фазовые соотношения в частных разрезах // Тез. докл. I Всес. совещ. по ВТСП. – Т.III. – Харьков. - 1988. – С.74-77.
57. Frase K.G., Liniger E.G., Clarke D.R. Phase compatibilities in the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ at 950°C // J. Am. Ceramic Soc. – 1987. – V.70, №9. – P.C204-C205.
58. Licci F., Scheel H.I., Besagni T. Approach to growth of free crystals of YBCO // Phys.C. - 1988. - V.153-155. - P.431-432.
59. Hayashi S., Komatsu H., Inoue T. et al. Crowth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9.8}$ single crystals from the high temperature solution // Jpn.J.Appl.Phys. - 1987. - V.26, №7. - P.L1197-L1198.
60. Tacada J., Kitaguchi H., Osaka A. et al. $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ crystal formed by peritectic reaction // Jpn. J. Appl. Phys. – 1987. – V.26, №10. – P.1707-1710.
61. Салтыкова И.А., Баранова Н.Н., Бархатов В.П. и др. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{YO}_{1.5} - \text{CuO} - \text{BaO}$ при 900°C на воздухе // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. - 1990. - Т.3, №6. - С.1250-1255.

62. Nomura S., Yoshido H., Ando K. Phase diagram of the system $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 - CuO // J.Crystal Growth. - 1988. - V.92, №3/4. - P.682-686.
63. Karpinski J., Kaldis E., Rusiecki S. High-Pressure Phase Diagrams (1-3000 bar O_2) of the (Y-Ba-Cu-O)- O_2 System // J. Less-Common Met. - 1989. - V.150. - P.207-210.
64. Голиков Ю.В., Янкин А.М., Дубровина И.Н. и др. Фазовые равновесия при термической диссоциации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ // СФХТ. - 1991. - Т.4, №11. - С.2229-2237.
65. Aselage T., Keefer K. Liquidus Relations in Y-Ba-Cu Oxides // J.Mater.Res. - 1988. - V.3, №6. - P.1279-1291.
66. Ahn B.T., Lee V.Y., Beyers P. et al. Quaternary Phase Relations near $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ at 850°C in Reduced Oxygen Pressures // Physica C. - 1990. - V.167. - P.529-537.
67. Lay K.W., Renlund G.M. Oxygen Pressure Effect on the Y_2O_3 -Ba-Cu-O Liquidus // J.Am.Ceram.Soc. - 1990. - V.73. - P.1208-1213.
68. Ullman J.E., McCallum R.W., Verhoeven J.D. Effect of Atmosphere and Rare Earth on Liquidus Relations in RE-Ba-Cu Oxides // J. Mater. Res. - 1989. - V.4, №4. - P.752-754.
69. Takekawa S., Iyi N. Single crystal preparation of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ from nonstoichiometric melts // Jpn.J.Appl.Phys. - 1987. - V.26, №5. - P.L851-L853.
70. Karpinsky J., Beeli C., Kaldis et al. Crystallization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ from nearly stoichiometric and nonstoichiometric melts, under oxygen pressures up to 2800 bar // Phys.C. - 1988. - V.153-155. - P.830-831.
71. Под ред. Р. Канна. Физическое металловедение. Фазовые превращения. Металлография. Вып. II. М.: Мир, 1968. - С.473.
72. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. - С.359.

73. Рудковская Л.М., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // II Всесоюз. Конф. по высокотемпературной сверхпроводимости. Тез. докл. Киев, 1989. – Т.3. – С.12.
74. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. – Новосибирск: Наука, 1990. – 520 с.
75. Дубровина И.Н., Захаров Р.Г., Балакирев В.Ф. // XI Совещ. По кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Тез. докл. Минск, 1992. С.114.
76. Клындюк А.И., Башкиров Л.А., Петров Г.С. Кинетика образования твердых растворов // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т.71, Вып.10. – С.1585-1589.
77. Башкиров Л.А., Каланда Н.А., Шамбалев В.Н. и др. // XI Совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Тез. докл. Минск. - 1992. - С.146.
78. Кругляшов А.Л., Бушкова О.В., Жуковский В.М. и др. // XI Совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Тез. докл. Минск. - 1992. - С. 119-121.
79. Кругляшов А.Л., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Кинетика и механизм твердофазного синтеза $Y_2BaCuO_{7-\delta}$ // Журнал неорганической химии. - 1995. - Т.40, №9. - С.1413-1418.
80. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
81. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. – М.: Металлургия, 1966. – 195 с.
82. Palles D., Poulakis N., Liarokapis E. Raman study the oxygen anharmonicity in $YBa_2Cu_3O_x$ ($6,4 < x < 7,0$) superconductors // Phys.Rev.B. - 1996. - V.54, №9. - P.6721-6727.
83. Davidson A., Sauthanam P., Palevske A., Brady M.J. Conduction and Hall-measurements of $Ba_2YCu_3O_{6+\delta}$ films at high temperatures: the role of oxygen // Phys.Rev.B. - 1988. - V.38, №.4. - P.2828-2831.

84. Fiory A.T., Gurvitch M., Cava R.J., Espinosa G.P. Effect of oxygen desorption on electrical transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Phys.Rev.B.* - 1987. - V.36, №13. - P.7262-7265.
85. Wang H., Li D.X., Thomson W.J. et al. Transition temperature for the tetragonal-orthorhombic phase transition in the 1-2-3 superconductor // *J.Amer.Cer.Soc.* - 1990. - V.71, №11. - P.C463-C465.
86. Buchgeister M., Herzog pp., Hosseini S.M. et al. Oxygen Evolution from $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ High- T_c Superconductors with A = Yb, Er, Y, Cd, Eu, Sm, Nd and La // *Physica C.* - 1991. - V.178. - P.105-109.
87. Lau S.-F., Rosenthal A.B., Pyrros N.P. et al. Studies of Weight Changes and Oxygen Diffusion in Oxide Superconductors // *J. Mater. Res.* - 1991. - V.6. - №2, P.227-231.
88. Haller I., Shafer M.W., Figat R., Goland D.B. Kinetics of Oxygen Uptake in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // in: *Chemistry of oxide superconductors.* edited by Rao C.N.R. Oxford: Blackwell Scientific Publications - 1988. - P.93-100.
89. Chiang C.K., Cook L.P., Chang S.S. Oxygen Diffusion in High T_c Superconducting $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ Ceramics // *MRS Int. Meeting on Adv.Mater.* V.6. Superconductivity. May-June. - 1988. Tokyo, Japan. Proceedings. - P.483-488.
90. Tang T.B., Lo W. Oxygen Diffusion in YBCO: an Isothermal Thermogravimetric Study // *Physica C.* - 1991. - V.174. - P.463-466.
91. Umemura T., Egawa K., Wakata M., Yoshizaki K. Absorption and Desorption of Oxygen in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Jpn. J. Appl. Phys.*, - 1989. - V.28. - №6, P.L1945-L1947.
92. Krauns C., Krebs H.-U. Comparison of the Oxygen Diffusion in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Bulk Materials and Thin Films // *Z. Phys. B.* - 1993. - B.92.-S.43-46.
93. LaGraff J.R., Payne D.A. Chemical Diffusion of Oxygen in Single-crystal and Polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Determined by Electrical-resistance Measurements // *Phys.Rev. B.* - 1993. - V.47, №6. - P.3380-3390.

94. Батрак А.Г., Бенько В.Ю., Гриценко Н.В. и др. Комплексные исследования сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным значением кислородного индекса x // в сб.: Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Труды I Всесоюзн. совещ. 13-15 сентября 1988 г. М.: Наука. - 1989. - С.256-257.
95. Евстигнеев В.В., Жабров Г.И., Подливаев А.И., Синченко А.А. Изотермическая термодесорбция кислорода из соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // СФХТ. - 1989. - Т.2, №11. - С.34-40.
96. Степанов А.А., Хайновский Н.Г., Павлюхин Ю.Т., Рыков А.И. Кинетика кислородного обмена в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ // СФХТ. - 1990. - Т.3, №1. - С.119-124.
97. MacManus J.L., Fray D.J., Evetts J.E. Determination of Different Oxygen Transport Mechanisms and Measurement of the Oxygen Ion Conductivity of in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Physica C. - 1992. - V.190. - P.511-521.
98. Ottaviani G., Nobili C., Nava F. et al. Oxygen In-diffusion Processes in Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Oxide // Phys. Rev. B. - 1989. - V.39, №13. - P.9069-9073.
99. Turrillas X., Kilner J.A., Kontoulis I., Steele B.C.H. Oxygen Transport in Superconducting Ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $(\text{BiO}_2)\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ Samples // J. Less-Common Met. - 1989. - V.151. - P.229-236.
100. Vischjager D.J., van der Put P.J., Schram J., Schooman J. Oxygen Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: An Impedance Spectroscopy Study // Solid State Ionics - 1988. - V.27 - P.199-205.
101. Conder K., Krueger Ch., Kaldis E. et al. Is the Splitting of the Superconduction Transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x < 0.05$) Due to Oxygen Diffusion Limitations? // Physica C. - 1994. - V.225. - P.13-20.
102. Bredikhin S.I., Emel'chenko G.A., Shechtman V.Sh. et al. Anisotropy of Oxygen Self-diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Single Crystals // Physica C. - 1991. - V.179. - P.286-290.

103. Rothman S.J., Routbort J.L., Backer J.E. Tracer Diffusion of Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Phys. Rev. B. - 1989. – V.40, №13. – P.8852-8860.
104. Tsukui S., Yamamoto T., Adachi M. et al. Anisotropic Oxygen Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Single Crystal Observed by SIMS // Physica C. - 1991. - V.185. - P.929-930.
105. Sabras J., Dolin C., Ayache J. et al. Oxygen Self-diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: Grain-boundary Effects // Coll. de Phys. - 1990. - V.51, №1. - P.C1-1035 - C1-1042.
106. Tallon J.L., Staines M.P. Oxygen Self-diffusion Coefficient in Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from Internal Friction Measurements // J.Appl.Phys. - 1990. – V.68, №8. – P.3998-4001.
107. Xie X.M., Chen T.G., Huang J. Diffusivity of Oxygen in the Orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Phase // Phys.Stat.Sol. (A). - 1988. - V.110. - P.415-419.
108. Бэррер Р.М. Диффузия в твердых телах. – М.: Наука, 1948. – С.28-31.
109. Коржуев М.А. О сверхбыстрой “химической” диффузии ионов и электронов в твердых телах // Неорганические материалы. – 1998. – Т.34, №4. – С.504-508.
110. Ikuma Y., Akiyoshi S. Diffusion of Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // J. Appl. Phys., - 1988. - V.64 (8), №15. - P.3915-3917.
111. Мошкин С.В., Кузьмина М.А., Нардов А.В., Власов М.Ю. // Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. – Л., 1990. – С.61-189.
112. Bakker H., Westerveld J.P., Welch D.O. Theory of Oxygen Content, Ordering and Kinetics in 1, 2, 3 High-temperature Superconductors // Phys.C. – 1989. – V.157. – P.25-36.
113. Kishio K., Suzuki K., Hasegawa T. et al. Study on Chemical Diffusion in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // J. Solid State Chem. – 1989. – V.82. – P.192-202.
114. Можаяев А.П., Мазо Г.Н., Галкин А.А., Храмова Н.В. Фазовая стабильность и диффузия кислорода в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (R=Y, Nd) // ЖНХ. – 1996. – Т.41, №6. – С.916-920.

115. Glowaski B.A., Highmore R.J., Peters K.F. et al. A Calorimetric Study of Oxygen Intercalation and Desorption in Bulk Superconducting $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ // Supercond. Sci. Technol. – 1988. – V.1, №1. – P.7-11.
116. Park J.-H., Kostic P., Singh J.P. Electrical Conductivity and Chemical Diffusion in Sintered $YBa_2Cu_3O_y$ // Mater. Lett., – 1988. – V.6, №11-12. – P.393-397.
117. O’Sullivan E.J.M., Chang B.P. Study of Oxygen Transport in $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ Using a Solid State Electrochemical Cell // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V.52, №17. – P.1441-1443.
118. Патракеев М.В., Леонидов И.А., Кожевников В.Л. и др. Диффузия кислорода в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ // СФХТ. – 1992. – Т.5, №10. – С.1912-1920.
119. Shi D., Kruczkak J., Tang M. et al. Oxygen Diffusion and Phase Transformation in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // J. Appl. Phys. – 1989. – V.69, №9. – P.4325-4328.
120. Han S.C., Wu Z.L. A Study of the Tetragonal-to-orthorhombic Transition in $YBa_2Cu_3O_x$ by Dilatometry // Int. Symp. High-Temp. Supercond. November-December. – 1987. – Boston, USA. Proceedings. – P.887-892.
121. Zhang J., Yang M., Chen T. Oxygen Diffusion in Tetragonal $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Crystals // Mater. Lett. – 1988. – V.6, №11-12. – P.379-384.
122. Sabras J., Peraudean G., Berjoan R., Monty C. Oxygen Diffusion, Oxygen Vacancy Concentration and Chemical Diffusion in $Y_{1-u}Ba_{2-v}Cu_{3-w}O_{7-\delta}$ // J. Less-Common Met. – 1990. – V.164-165. – P.239-246.
123. Poulsen H.F., Andersen N.H., Lebech B. Twin-domain Size and Bulk Oxygen In-diffusion Kinetics of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ Studied by Neutron Powder Diffraction and Gas Volumetry // Physica C. – 1991. – V.173. – P.387-397.
124. Байков Ю.М., Дунаева Т.Ю., Крачино Т.В. и др. Влияние содержания кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на кинетику его термического выделения // ФТТ. – 1993. – Т.35, №6. – С.1457-1466.

125. LaGraff J.R., Payne D.A. Concentration-dependent Oxygen Diffusivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ // Physica C. – 1993. – V.212. – P.470-477.
126. MacManus J., Fray D., Evetts J. An Electrochemical Method for the Determination of the Chemical Diffusion Coefficient in $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ as a Function of Vacancy Concentration // Physica C. – 1990. – V.169. – P.193-200.
127. Rothman S.J., Routbort J.L., Welp U., Backer J.E. Anisotropy of Oxygen Tracer Diffusion in Single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Phys. Rev. B. – 1991. V.44, №5. – P.2326-2333.
128. Islam M.S., Baetzold R.C. Atomistic Mechanisms of Oxygen Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // J. Mater. Chem. – 1994. – V.4, №2. – P.299-303.
129. Tu K.N., Yeh N.C., Park S.I., Tsuei C.C. Diffusion of Oxygen in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Ceramic Oxides // Phys. Rev. B. – 1989. – V.39, №1. – P.304-314.
130. Ronay M., Nordlander P. Anisotropy of Oxygen Transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: the Role of the $a/2$, b Tunnels // Physica C. – 1988. – V.153-155. – P.834-835.
131. Salomons E., de Fontaine D. Monte Carlo Study of Tracer and Chemical Diffusion of Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+2c}$ // Phys. Rev. B. – 1990. – V.41, №16. – P.11159-11167.
132. Грунин В.С., Пивоваров М.М., Патрина И.Б. и др. Свойства твердых растворов в системах $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ и $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ // Докл. АН СССР. – 1989. – Т.307, №1. – С.143-146.
133. Scheel H.J., Licci F., Besagni T. et al. Effect of Cation Non-Stoichiometry and of Process Parameters on Properties of YBaCuO // Mater. Sci. Eng. A. – 1989. – V.109. – P.299-305.
134. Антонов В.А., Арсеньев П.А., Коваль О.И. Влияние изменения составов катионной и анионной подрешеток на сверхпроводимость керамики $\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Изв. АН СССР, неорганические материалы. – 1990. – Т.26, №12. – С.2625-2630.

135. Кольцова Т.Н., Нипан Г.Д. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т.41, №12. – С.1944-1947.
136. Хорошилов А.В., Нипан Г.Д. Катионная нестехиометрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ вблизи температуры плавления // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т.42, №8. – С.1276-1282.
137. Кольцова Т.Н., Нипан Г.Д., Орехов Ю.Ф. и др. Магнитные и рентгенографические исследования твердых растворов $\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Неорган. Материалы. – 1997. – Т.33, №6. – С.728.
138. Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н. Влияние условий синтеза на свойства твердых растворов $\text{Y}_x\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-\delta}$ // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т.43, №6. – С.908-913.
139. Тимошенко Г.М., Зима П.Ф. Теория инженерного эксперимента. – Киев: УМК ВО, 1991. – 122 с.
140. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов наблюдений. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.
141. Приседский В.В., Мнускина И.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии сложных купратов // Доклады РАН. – 2002. – Т. 385, № 4. – С. 509-512.
142. Приседский В.В., Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны при взаимодействии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, № 3. – С. 357-362.
143. Приседский В.В., Мнускина И.В., Волкова Е.И. Особенности развития реакционной зоны и ускоренный синтез сложных купратов // Укр. хим. журнал. – 2004. – Т.70, №11. – С. 41-47.
144. Приседський В.В., Мнускіна І.В. Спосіб одержання високо-температурного керамічного надпровідника складу $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Патент України, 56041 А, 7 НО1В12/00, 15.04.2003. Бюл.№4.