

УДК 621.215

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $Bi(2223)$ -ФАЗЫ В ГАЗОВЫХ КАВЕРНАХ РАСТВОРА-РАСПЛАВА

Ю. И. Горина, Г. А. Калюжная, К. В. Киселева

Впервые получены сверхпроводящие монокристаллы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$ с линейными размерами до 100 мкм, свободно выросшие в замкнутых кавернах внутри раствора-расплава в хлористом калии; параметры кристаллов $a = b = 5,413(6) \text{ \AA}$, $T_c = 105 - 100 \text{ K}$. Рассмотрена модель газотранспортного роста кристаллов Bi -ВТСП в этих условиях.

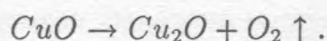
Первые сообщения о существовании в системе Bi -ВТСП сверхпроводящей высокотемпературной фазы ($T_c = 100 - 110 \text{ K}$) с составом $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$ (2223) были опубликованы несколько лет тому назад (например, [1, 2]). Во всех публикациях сообщалось о регистрации фазы 2223 лишь в виде прослоек субмикронных размеров в кристаллической матрице фазы 2212. Предпринятые в течение последних лет эксперименты по выращиванию индивидуальных монокристаллов 2223 с помощью традиционных методов, включая методы выращивания из растворов-расплавов [3, 4], оказались неудачными. Впервые монокристаллы фазы 2223 размерами до 100 мкм удалось получить авторам настоящей работы в условиях свободного роста внутри газовых полостей (каверн) в растворе-расплаве в KCl . Подробное описание технологического процесса и результатов приведено в [5]. Следует указать, что в литературе однажды сообщалось об использовании этого метода ("cavity method") для получения совершенных монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [6] внутри газовых каверн расплава CuO , однако авторы не обсудили механизм такой кристаллизации. Нам представлялось целесообразным выполнить анализ условий свободного роста монокристаллов $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$ внутри газовых каверн раствора-расплава в KCl .

В работе [5] сообщалось, что выросшие в кавернах кристаллы имели форму либо почти квадратных пластин с линейными размерами до 100 мкм, либо сильно вытянутых прямоугольных с соотношением линейных размеров порядка 20 (см. рис. 3 работы

[5]). Рентгеноспектральный микрозондовый анализ с точностью не хуже 0,1 ат. % показал, что вытянутые формы имеют состав, отвечающий фазе 2212, а равновесные квадратные – состав 2223. Рентгенодифракционные измерения параметров элементарной ячейки дали для кристаллов состава 2223 значения $a = 5,413(6) \text{ \AA}$ и $c = 37,03(3) \text{ \AA}$, а для кристаллов 2212 – $a = 5,407(7) \text{ \AA}$ и $c = 30,79(4) \text{ \AA}$. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние, определенные по температурной зависимости магнитной восприимчивости, для кристаллов 2223 и 2212 равнялись соответственно 105 – 110 К и 80 К. Эксперименты показали, что размеры каверн и их распределение в объеме раствора-расплава зависят от технологических условий, основными из которых при постоянной величине поверхностного натяжения раствор-расплавной жидкости являются температурный градиент и высота столба жидкости в тигле. В нашем случае температурный градиент вдоль тигля составлял $\sim 1 \text{ град/см}$, что обеспечивало устойчивое положение каверн в объеме и их разрастание до размеров в несколько миллиметров при высоте столба жидкости 5 см.

Таким образом, осуществленный нами метод кристаллизации соединений Bi -ВТСП системы внутри каверн раствора-расплава в KCl позволил впервые получить индивидуальные монокристаллы высокотемпературной сверхпроводящей фазы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$ с $T_c = 105 - 110 \text{ K}$. Форма этих кристаллов (ограниченные квадратные пластины) свидетельствует о реализации внутри каверн их свободного роста в равновесных условиях в газовой фазе.

Естественно, возникает вопрос, в чем заключаются те особые условия метода кристаллизации внутри газовых каверн, которые сделали возможными не только свободный рост кристаллов 2223 и 2212, но и их пространственное разделение, причем эти условия оказались более благоприятными для роста кристаллов 2223 (см. рис. 3 работы [5]). Нетрудно сделать предположение, что реализация свободного роста может быть связана с пониженным (относительно атмосферного) давлением внутри каверн (см., например, [7]). Известно, что кавитационная полость образуется в тех местах жидкости (расплава), где локальное давление становится меньше некоторого критического, приблизительно равного давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре [7]. В нашем случае одной из причин образования каверн в растворе-расплаве является возникновение пузырьков кислорода, появляющихся в результате термической диссоциации окиси меди:



Кроме кислорода в образовании каверн участвуют также газообразные продукты термической диссоциации KCl , прежде всего Cl . Согласно [8], давление кислорода в рабочем интервале температур $900 - 800^\circ C$ изменяется от 9,0 до 2,5 ммрт.ст.

Из приведенных данных следует, что давление газа внутри каверн в рабочем интервале температур ($900 - 800^\circ C$) оказывается существенно ниже атмосферного. С учетом того обстоятельства, что хлор является эффективным транспортирующим веществом, используемым в многочисленных газотранспортных процессах [9], можно считать, что рост кристаллов в кавернах происходит по газотранспортной реакции:



причем доставка необходимых для образования фазы 2223 добавочных атомов Ca и Cu к фронту кристаллизации обеспечивается в конечном итоге их избытком (относительно состава 2212) в расплаве, окружающем каверну. Размеры кристаллов 2223 являются следствием того, что их газофазный рост лимитируется медленными диффузионными процессами доставки необходимых окислов меди и кальция в расплаве к стенкам каверн.

При рассмотрении причин пространственного разделения выросших в кавернах кристаллов 2223 и 2212 мы исходили из предположения, что срастание политипных форм обеих фаз в условиях роста из стехиометрического расплава происходит вследствие малых размеров и возможного перекрытия областей существования обеих фаз. Из сказанного следует, что для получения индивидуальных кристаллов этих фаз требуется разделить или расширить области кристаллизации каждой из фаз. Известно [9], что при росте сегнетоэлектрических перовскитов системы $Ba-Ti-O$ аналогичная задача была решена путем использования постороннего растворителя $BaCl_2$. В нашем случае таким растворителем оказался KCl . Действительно, согласно [5], использование метода роста кристаллов Bi -ВТСП из раствора-расплава в хлористом калии позволило растянуть интервал кристаллизации фазы 2212 на несколько десятков градусов. Естественно предполагать, что при этом происходит аналогичная трансформация областей кристаллизации и двух других фаз – 2201 и 2223.

Анализ полученных нами экспериментальных результатов с учетом данных [10] позволяет построить гипотетическую диаграмму плавкости фаз системы Bi -ВТСП (рис. 1). Приведенная диаграмма отражает инконгруэнтный характер плавления всех трех фаз системы Bi -ВТСП с общей формулой $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4\pm\delta}$, где $n = 1; 2; 3$, и понижение температуры кристаллизации с усложнением химического состава. (Отметим, что аналогичная тенденция снижения температуры кристаллизации отмечается

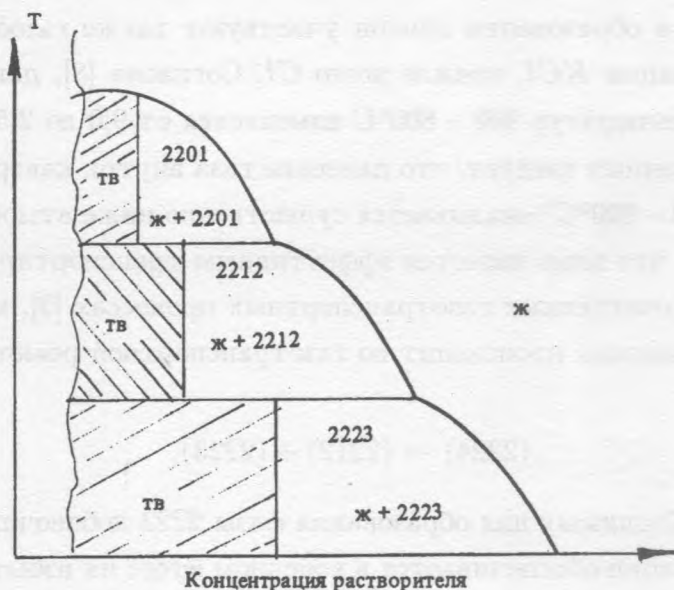


Рис. 1. Гипотетическая диаграмма плавкости системы Bi - $BTCII$. ж – жидкая фаза, тв – твердая фаза.

в литературе и для других классов кислородных соединений [11].) Согласно предложенной диаграмме, в процессе понижения температуры раствора-расплава на стенках каверн при соответствующих температурах последовательно образуются структурные фрагменты фаз 2212 и 2223, которые затем разрастаются в объем каверн за счет газотранспортных реакций, при этом фаза 2223 по реакции (1) образуется при более низких температурах, когда кристаллы 2212 уже выросли, и поэтому кристаллы 2223 оказываются пространственно отделенными от кристаллов 2212. Морфологические особенности кристаллов двух фаз свидетельствуют о различии температурных и концентрационных условий, в которых росли эти фазы: равновесная форма почти квадратных ограниченных пластинок 2223 свидетельствует о том, что скорость их роста определялась медленными диффузионными процессами доставки добавочных CuO и CaO к стенкам каверн из объема расплава, а сильно вытянутые формы кристаллов 2212 выросли при более высоких температурах в условиях гораздо больших пересыщений.

Таким образом, в статье рассмотрены условия свободного роста сверхпроводящих монокристаллов высокотемпературной фазы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$ (2223) внутри газовых каверн раствора-расплава в KCl . Предложена модель роста кристаллов, в которой определяющими процессами являются газотранспортный перенос внутри каверн и подпитка

газовой среды каверн из окружающего раствора-расплава.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" (проект N 93016).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Maeda A. et al., Jap. J. Appl. Phys., **26**, N 9, L 1550 (1987).
- [2] Nakayama - Muromachi E. et al., Jap. J. Appl. Phys., **27**, N 4, L 556 (1988).
- [3] Goeking R. W., Pandey R. K., Mat. Lett., **8**, N 11, 432 (1989).
- [4] Yasuda T., Takano S., Jap. J. Appl. Phys., **30**, N 3A, L 349 (1991).
- [5] Александров О. В., Горина Ю. И., Калюжная Г. А. и др., СФХТ, **5**, N 12, 2333 (1992).
- [6] Katayama - Yoshida H. et al., Jap. J. Appl. Phys., **26**, N 12, L 2007 (1987).
- [7] Физический энциклопедический словарь. М., "Советская энциклопедия", 1984, с. 236.
- [8] Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. М., Наука, 1976, с. 342.
- [9] Шерер Г. Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, с. 189.
- [10] Blattner H., Kanzig W., Merz W., Helv. Phys. Acta, 1949, **XXII**, p. 35.
- [11] Тимофеева В. А. Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов. М., ИКАН, 1990, с. 497.

Поступила в редакцию 21 июня 1994 г.