

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М.ЛИТВИНЕНКА**

На правах рукопису

БІЛИЙ ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ

**ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ
ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ЗДОБУТТЯ
МОНОКРИСТАЛІВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
НАДПРОВІДНИКІВ РОЗЧИН-РОЗПЛАВНИМ
МЕТОДОМ**

02.00.04 Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк - 1996

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М.ЛИТВИНЕНКА**

На правах рукопису

БІЛИЙ ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ

**ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ
ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ЗДОБУТТЯ
МОНОКРИСТАЛІВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
НАДПРОВІДНИКІВ РОЗЧИН-РОЗПЛАВНИМ
МЕТОДОМ**

02.00.04 Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк - 1996

AB 36.548

544
9303

Дисертацією є рукопис.

ЛННБ України ім.В.Стефаника

Робота виконана в Донецькому державному університеті



00760707 (R)

Науковий керівник -

кадровий хімічний наук, професор

Ніколаєвський А.М.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Гетьман Є.І.

доктор хімічних наук, професор

Рибаченко В.І.

Провідна організація - Донецький державний технічний

університет, м. Донецьк

Захист відбудеться "22" січня 1997 року о ___ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інсти-
туті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литви-
ненка НАН України (340114, м.Донецьк, вул. Р.Люксембург,70).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інститу-
ту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
НАН України (340114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70).

Автореферат розісланий "11" грудня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних
наук, старший науковий співробітник

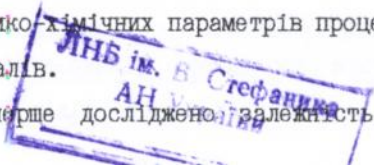
О.М. Шендрик

Актуальність проблеми. З моменту відкриття у 1986 році явища високотемпературної надпровідності і по теперішній час основним методом виготовлення монокристалів високотемпературних надпровідників (ВТНП) лишається розчин-розплавний метод, при якому вирощування кристалів здійснюється з розчину кристалоутворюючої речовини у придатному розплаві, зокрема BaO-CuO. Значний вплив на структурні та надпровідні властивості вирощуваних за цим методом кристалів справляють склад та властивості розплавів, що застосовуються для цього, а також температурно-часові режими процесу росту та післяростової обробки монокристалів. Вважаючи на це дослідження фізико-хімічних властивостей властивостей розчинів-розплавів, закономірностей процесу росту, є задачею першорядної важливості, вирішення якої дозволить розробити науково обгрунтовані методи здобуття надпровідних монокристалів з необхідними властивостями.

Мета роботи полягає у встановленні фізико-хімічних закономірностей, які мають місце в процесі вирощування монокристалів ВТНП за розчин-розплавним методом, а також факторів, які впливають на структурні та надпровідні властивості вирощуваних монокристалів. Для досягнення мети необхідно було розв'язати такі завдання:

1. Дослідити фізико-хімічні властивості (в'язкість, густину, поверхневий натяг, електропровідність) та корозійну активність розчинів-розплавів, які застосовуються для вирощування монокристалів ВТНП.
2. Дослідити процес зародження та росту монокристалів.
3. Вивчити вплив фізико-хімічних параметрів процесу росту на властивості кристалів.

Наукова новизна. Вперше досліджено залежність в'язкості,



густини, поверхневого натягу та електропровідності від температури та складу розчинів-розплавів системи BaO-CuO в області концентрацій 23-35 мол.% BaO та встановлено взаємозв'язок зазначених властивостей з процесом кристалізації. Вперше досліджено фізико-хімічні закономірності процесу корозії матеріалу контейнера розплава та визначено кількісні характеристики стійкості Al_2O_3 та ZrO_2 контейнерів в розплавах BaO-CuO, які використовуються в ростових експериментах.

Вдосконалено діаграми стану систем BaO-CuO і YBCO-BaO/CuO, показано наявність в них змінних ліквідусу та евтектики, що передбачає відсутність універсальної діаграми стану системи YBCO-BaO/CuO та необхідність визначення ліквідусу для конкретних умов росту кристалів ВТНП.

Вперше вирошено-та досліджено надпровідні монокристали $YBa_2Cu_{2.91}O_{6.58}$ тетрагональної сингонії з $T_c=40-60$ К, пр.гр. $P4/mmm$, $a=3.867(1)$ Å, $c=11.734(1)$ Å.

Практична цінність. Експериментальні дані по фізико-хімічним властивостям розчинів-розплавів, діаграмам стану систем BaO-CuO і YBCO-BaO/CuO та по дослідженням процесу кристалізації представляють як теоретичний, так і практичний інтерес при проведенні наукових досліджень в галузі фізичної хімії розчин-розплавної кристалізації та при подальшій розробці методів вирощування монокристалів ВТНП з високими структурними та надпровідними властивостями. Вирощені монокристали застосовуються у дослідженнях в галузі фізики високотемпературної надпровідності і можуть бути використані в приладах та пристроях реалізованих на основі явища надпровідності.

На захист виносяться:

1. Результати досліджень фізико-хімічних закономірностей процесу вирощування монокристалів ВТНП;

2. Дані про залежності в'язкості, густини, поверхневого натягу та електропровідності розчинів-розплавів, що використовуються для вирощування кристалів;
3. Результати досліджень корозійної стійкості матеріалів контейнерів розплавів;
4. Результати досліджень морфології поверхні, структурних та надпровідних властивостей вирощених кристалів.

Публікації та апробація роботи. За матеріалами дисертації опубліковано препринт, 3 статті, 7 тез доповідей. Результати роботи було представлено на I Українській конференції молодих вчених та спеціалістів, м. Ужгород, 1992 р.; I Міждержавній конференції по проблемам матеріалознавства ВТНІ, м. Харків, 1993 р.; вузівській конференції професорсько-викладацького складу за підсумками науково-дослідницької та методичної роботи, м. Донецьк, 1995 р.

Об'єм роботи. Дисертація викладена на 124 сторінках, має 14 таблиць, 31 рисунок, список літератури з 106 назв та складається з вступу, 3 глав і висновків.

Експериментальні методи. В'язкість вимірювалась за вібраційним методом по швидкості затухання коливань датчика в рідкому середовищі. Оцінку густини високотемпературних розплавів BaO-SrO проводили відповідно з формулою $\rho = P/V$, де P - вага розплаву, V - об'єм розплаву при даній температурі. Поверхневий натяг визначали за методом максимального тиску газової бульки. Ступінь корозійної активності розплавів визначали гравіметричним методом за втратою маси дослідних зразків.

Мікроскопічні дослідження фазової однорідності розплавів і вирощених монокристалів здійснювались на оптичному мікроскопі МБІ-II, в поляризованому світлі на мікроскопі Р-

ЗІІ та на електронному мікроскопі ЭМВ-100 ЛМ. Рентгенофазовий аналіз зразків розплавів виконували на приладах ДРОН-2 і ДРОН-3. Рентгеноструктурний аналіз - на рентгеновським дифрактометрі ДРОН-3 та автоматизованом дифрактометрі САД-4Р фірми "Енраф-Ноніус" ($Ag K_{\alpha}$ - випромінення, $\lambda=0.5609 \text{ \AA}$, графітовий монохроматор, $\theta/2\theta$ сканування, $\sin(\theta/\lambda) \leq 1.14$). Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили в Інституті хімічної фізики РАН (м. Москва) та в Донецькому фізико-технічному інституті НАН України.

Надпровідні властивості свойства (T_c и ΔT_c) визначали за методом магнітної сприйнятливості в Інституті кристалографії РАН (м. Москва) та в ДонФТІ НАН України.

Характеристика особистої участі автора дисертаційної роботи в розробці наукових результатів, що виносяться на захист.

Експериментальна і теоретична частина дисертаційної роботи виконані або безпосередньо автором, або колективом лабораторії фізичної хімії оксидних розплавів кафедри фізичної хімії ДонДУ при основній участі Білого О.В. Внесок його в опубліковані роботи є основним.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ-РОЗПЛАВІВ

Літературні відомості про дослідження фізико-хімічних властивостей розчинів-розплавів, які використовуються для вирощування монокристалів ВТНП, впливу цих властивостей на властивості монокристалів відсутні, хоча такі відомості необхідні для розуміння будови розплаву, суті кристалізаційних процесів та обґрунтованого вибору режимів кристалізації. Кафедра фізичної хімії ДонДУ є практично єдиною установою, яка проводить такі дослідження. Проведено дослідження таких властивостей як в'язкість, густина, поверхневий натяг, електропровідність, корозійна активність.

ГУСТИНА

Дослідження густини розчинів-розплавів BaO-CuO з вмістом 20-35 мол% BaO при температурах, перевищуючих температури плавлення, показало залежність густини зазначених розплавів як від температури, так і від складу. Регресійний аналіз результатів визначення залежності густини від температури виявив, що залежність має лінійний характер та підкорюється рівнянню:

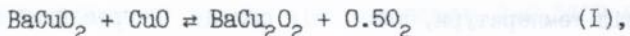
$$\rho_t = \rho_{пл} - \alpha \cdot (t - t_{пл}) \text{ г/см}^3,$$

де ρ_t і $\rho_{пл}$ - густина розплаву при даній температурі та при температурі плавлення; α - температурний коефіцієнт; t - температура розплаву, °C; $t_{пл}$ - температура плавлення суміші BaO-CuO даного складу. Коефіцієнт кореляції приведенного рівняння складає 0.910+0.971. Коефіцієнти α мають максимальне значення для складу 28/72 мол% BaO-CuO і зменшуються для складів, які розміщені на діаграмі стану по обидва боки від частинної евтектики BaCu₂-CuO. Розрахункова густина при температурі плавлення $\rho_{пл}$ закономірно зменшується із зростанням концентрації BaO. На ізотермі густини у системі BaO-CuO при 965°C мінімум густини - 4.94 г/см³ - також припадає на склад 28/72 мол% BaO-CuO, для неевтектичних складів густина зростає до 5.41 г/см³ для 20/80 мол% BaO-CuO та до 5.34 г/см³ для 35/65 мол% BaO-CuO. Припускається, що при співвідношенні BaO-CuO 28/72 мол% в розплаві існує мінімальний ступінь іонної взаємодії та мінімальна упорядкованість.

В'ЯЗКІСТЬ

Дослідження залежності в'язкості від складу і температури показали, що в неевтектичних складах системи BaO-CuO спостерігається три піки підвищення в'язкості при зниженні температури. Перший пік відмічається при температурі 940-

950°C і його природа поки невизначена. При витримці розплаву при даній температурі на протязі тривалого часу (декілька годин) висота піку зменшується. Припускається, що така поведінка розплаву віддзеркалює взаємозв'язок між реакцією



яка протікає в розплаві, та структурними змінами в розплавах BaO-CuO, які відбуваються в зазначеному діапазоні температур. Другий пік - при 910-920°C - пов'язується з ліквідусними процесами в неевтектичних системах, третій - в інтервалі температур 895-905°C - відповідає частинній евтектичній температурі реальної багатокомпонентної системи, причому розплав кристалізується. Зазначені діапазони температур можуть дещо переміщуватись в залежності від передісторії розплаву - максимальної температури нагріву, часу гомогенізації та швидкості охолодження.

Поведінка в'язкості в розплаві складу 28/72 мол.% BaO-CuO відзначається практичною незалежністю в'язкості від температури в діапазоні 910-970°C, що може бути пояснено його відповідністю до частинної евтектики реальної багатокомпонентної системи.

Залежності логарифму в'язкості від зворотної температури для досліджених розплавів системи BaO-CuO не є лінійними, але в області температур 915-940°C вирізняються лінійні відтинки, які відповідають закону Френкеля - $\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT)$, де E_η - уявна енергія активації в'язкої течії. Величина уявної енергії активації в'язкої течії в межах помилки експерименту мало залежить від складу розплаву і дорівнює 205-218 кДж/моль при максимальній помилці вимірювань в'язкості ±7%.

ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

З метою розрахунку одиниці в'язкої течії проведено ви-

вчення залежності поверхневого натягу розплавів 25/75, 28/72 и 30/70 мол.% системи BaO-CuO від температури. Дослідження показали, що залежність має чітко визначений пік при 945-950°C, який корелює з залежностями в'язкості від температури, причому поверхневий натяг тим більший, чим більша концентрація BaO в розплаві.

За експериментальними даними та у відповідності з формулою Френкеля $E=4\pi r_q^2 \sigma N_A$ (E - уявна енергія активації в'язкої течії, r_q - радіус одиниці в'язкої течії, σ - поверхневий натяг, N_A - константа Авогадро) розраховано радіуси в'язкої течії для складів 25/75, 28/72 та 30/70 мол.% BaO-CuO. Радіуси одиниць в'язкої течії в дослідженому діапазоні температур (920-940°C) та складів в межах помилки експерименту мало залежать від температури, а розраховані значення їх приблизно дорівнюють сумі іонних радіусів кисню та відповідних металів, що дозволяє припустити слабоіонну природу розплавів та слабкий ступінь їх агрегованості.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ

Залежності електропровідності розплавів BaO-CuO та ReBCO-BaO/CuO в координатах $\lg(1/R) - 1/T$ мають вигляд ламаних ліній, які свідчать про стадійність кристалізаційного процесу. Електропровідність в стані розплавлення (>930°C) практично не залежить від температури, в інтервалі температур 930-850°C - електропровідність ступінчасто знижується на 5-10 %, при 840-820°C електропровідність різко падає на 2-3 порядки і далі знижується за логарифмічним законом.

Падіння електропровідности при 820-840°C відповідає кристалізації евтектики реально існуючих систем. Температура евтектики, визначена за таким методом, відтворюється з точністю $\pm 2^\circ\text{C}$. Вирахована з Арреніусовських координат за рів-

нянням $\alpha = A \cdot \exp(-E_{\alpha}/RT)$ величина уявної енергії активації електропровідності складає $0,7$ кДж/моль при температурах $1100-830^{\circ}\text{C}$ і $80-230$ кДж/моль при більш низьких температурах. Коефіцієнт кореляції при обробці даних за методом найменших квадратів дорівнює $0,974 \pm 0,999$, помилка експерименту - $\pm 5\%$. Низькі значення E_{α} дозволяють припустити істотну долю електронної провідності при незначному вкладі іонної провідності в загальну електропровідність і малий ступінь дисоціації оксидів в розплаві.

КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Проведені дослідження показали, що процес розчинення кераміки з Al_2O_3 і ZrO_2 в розплавах BaO-CuO проходить із зміною механізму в залежності від температури, перемішування, складу розплаву та концентрації продуктів корозії, які накопичуються в процесі розчинення, і може бути описаний рівняннями $V = a \cdot \exp(b \cdot t)$, $V = A \cdot \exp(-E/RT)$ і $V = k \cdot C^n$ (V - швидкість корозії, t - час, C - концентрація продуктів корозії в розплаві, T - температура розплаву), в яких відбувається змінення коефіцієнтів на виділених лінійних відтинках графічних залежностей $\lg V - t$, $\lg V - 1/T$, $\lg V - \lg C$. За експериментальними даними розраховано константи швидкостей, порядки реакції та енергії активації. Оптимальними умовами вирощування монокристалів з точки зору корозійної стійкості кераміки з Al_2O_3 та ZrO_2 і мінімального забруднення розплаву продуктами корозії є низькі температури, низький вміст BaO в розплавах BaO-CuO і відсутність перемішування.

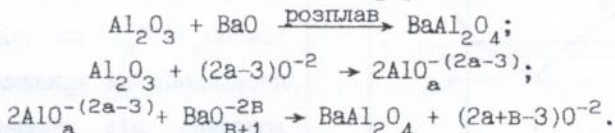
Зважаючи на виявлену на основі криоскопічних розрахунків і експериментів по електропровідності слабоіонну природу цих розплавів, та виходячи з теорії іонної будови оксидних розплавів, припускається, що процес розчинення Al_2O_3 і ZrO_2

проходити наступним чином:

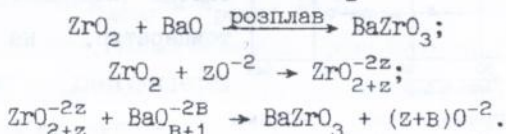
Іонний склад флюсу:



Розчинення Al_2O_3 :



Розчинення ZrO_2



КЛАСИЧНА ТЕРМОГРАФІЯ ТА ДТА СИСТЕМ BaO-CuO И YBCO-BaO/CuO

Дослідження систем BaO-CuO і YBCO-BaO/CuO , проведені за методами термічного та диференціального термічного аналізу, показали наявність ряду термічних ефектів, що властиво для багатокомпонентних систем. Навіть при низьких швидкостях змінення температури ($1+3^\circ\text{C}/\text{год}$), системи BaO-CuO і YBCO-BaO/CuO не є рівноважними - спостерігається зміщення температури піків теплових ефектів у залежності від напряму зміни температури - при нагріванні всі температури піків вищі, а кількість теплових ефектів менша, ніж при охолодженні. Підвищення температури нагріву і часу гомогенізації змінює ліквідус в бік високих температур із збереженням максимального екзотермічного ефекту, який відповідає кристалізації евтектики системи, в області $800-820^\circ\text{C}$.

Таким чином, зазначені системи в реальних умовах є багатокомпонентними системами $\text{BaCuO}_2\text{-BaCu}_2\text{O}_2\text{-Cu}_2\text{O-CuO-O-X-Y}$ і $\text{YBCO-BaCuO}_2\text{-BaCu}_2\text{O}_2\text{-CuO-Cu}_2\text{O-O-X-Y}$ (X - матеріал тиглю, Y - активна компонента атмосфери), які мають рухливі ліквідус

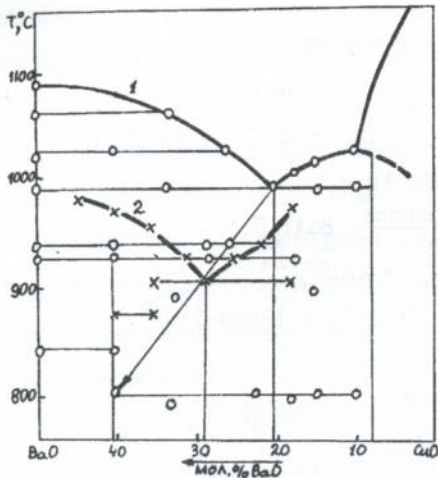


Рис. 1. Діаграма стану системи ВаО-СuО: I - охолодження від температури 1100°С, II - охолодження від температур, на 20-30°С перевищуючих температури плавлення (дані термографії)

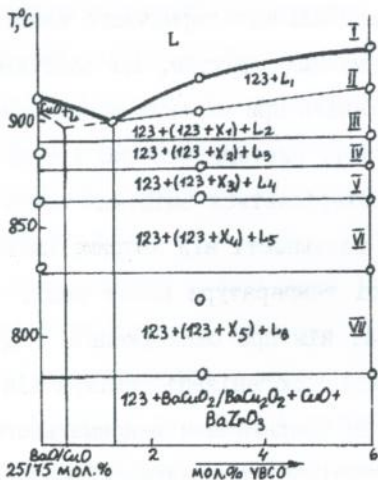


Рис. 2. Діаграма стану системи YBCO-BaO/CuO для флюсу 25/75 мол. % I-VII: перерізи поверхней відповідно первинної і наступних стадій кристалізації

і евтектику, координати яких залежать від умов проведення експерименту. На рис. 1 наведено діаграму стану системи ВаО-СuО ($BaCu_xO_y$) на повітрі, побудовану за кривими охолодження від температури 1100°С (ліквідус I) та від температур, на 20-30°С перевищуючих температури

плавлення (ліквідус II). Помітно зміщення ліквідусу при змінненні вихідної температури розплаву і температурний діапазон, що відділяє ліквідус від перерізу евтектичної площини, яка відображується прямою при 820°С. На рис. 2 приведено діаграму стану псевдобінарної системи YBCO-BaO/CuO для флюсу 25/75 мол. % ВаО-СuО. Ліквідус одержано на основі кривих ДТА при низьких швидкостях охолодження від температури, що на 20-30°С перевищує тем-

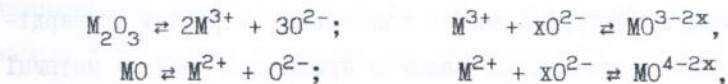
пературу плавлення. Як і у випадку системи ВаО-СuО в зображеному бінарному перерізі евтектика представлена тільки тем-

пературною координатою - лінією при 770°C. Літературні дані в цілому відповідають визначеному мінімуму кривої ліквідусу (1.5±0.5 мол.% YBCO), але мають розкид в 100°C.

З метою вивчення характеру дисоціації розчиненого в розплаві YBCO проведено криоскопічні розрахунки за діаграмою стану системи YBCO-BaO/CuO (28/72 мол%) з використанням методики, запропонованої Віттіном у відповідності з рівнянням Шредера-Ле-Шательє: $X = (-\Delta H_{\text{пл}}/R) \cdot (T_0 - T_1)/(T_0 \cdot T_1)$. Для розчинів електролітів $K_{\text{досл}} = n \cdot K_{\text{розр}}$, де $K_{\text{досл}}$ - криоскопічна константа розчинника, визначена дослідним шляхом; n - число нових іонів, відмінних від іонів розчинника, які утворюються при дисоціації розчиненої речовини; $K_{\text{розр}}$ - криоскопічна константа розчинника, розрахована за рівнянням $K_{\text{розр}} = R \cdot T_{\text{пл}}^2 \cdot M / \Delta H_{\text{пл}} \cdot 1000$, де $T_{\text{пл}}$ - температура плавлення розчинника; $\Delta H_{\text{пл}}$ - теплота плавлення розчинника, вирахована за рівнянням Шредера-Ле-Шательє. За одержаними експериментальними даними $K_{\text{досл}} = 57.5$, $\Delta H_{\text{пл}} = 26330$ Дж/моль, $K_{\text{розр}} = 43.3$ і $n = 1.3$. Виходячи з значення n можна припустити, що розчинення YBCO проходить відповідно до схеми:

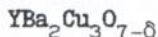


оксиди утворюють далі комплексні іони:



де $M = Y, Ba, Cu$, а коефіцієнт x залежить від температури та концентрації оксидів. Джерелом кисню є атмосфера, $BaCuO_2$ і CuO (у відповідності з реакцією I), а також реакція дисоціації: $CuO \rightleftharpoons Cu^{2+} + O^{2-}$.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РОСТУ МОНОКРИСТАЛІВ



Оскільки прямиий метод дослідження механізму і кінетики

кристалізації утруднений через неможливість спостережень за процесом росту та повного відділення кристалів на різних його стадіях, було проаналізовано криві охолодження, одержані за методом термографії, в тому числі в процесі росту кристалів, дані ТГ, ДТА, РСА, РФА, оптичної і електронної мікроскопії поверхні вирощених при різних умовах монокристалів.

Виявилось, що максимальна температура розплаву, від якої здійснюється примусове охолодження в процесі вирощування кристалів, впливає на хід кривих $T-t$ (температура-час) і на структурні та надпровідні властивості кристалів YBCO: при температурах нижче перитектичного переходу $L_1+211 \rightarrow I23+L_2$, який відбувається приблизно при 980°C , на кривих $T-t$ спостерігається уповільнення швидкості охолодження розплаву, при температурах, перевищуючих температуру перитектичного переходу - прискорення, що відповідає відповідно екзо- і ендотермічному ефекту, що, в свою чергу, дозволяє припустити відмінність механізмів зародження кристалів при різних фізико-хімічних умовах. Відповідно до двох типів кривих охолодження одержано надпровідні орторомбичні кристали YBCO з $T_c \approx 91.5 \text{ K}$ и $\Delta T_c \approx 0.5+1.5 \text{ K}$ та надпровідні тетрагональні монокристали YBCO с $T_c = 40+60 \text{ K}$ и $\Delta T_c \approx 20 \text{ K}$.

Мікроструктурний аналіз поперечного перерізу затверділого розплаву виявив, що разом з кристалами YBCO в матриці розплаву присутні голчасті - довжиною до 1 см чорні кристали CuO ; призматичні та у вигляді зрізаних пірамід кристали BaCuO_2 і, ймовірно, BaCu_2O_2 ; гексагональні прозорі кристали BaAl_2O_4 і BaZrO_3 - при використанні тиглей з Al_2O_3 і ZrO_2 , а також невідомі раніше і поки неідентифіковані склоподібні фази у вигляді гантелей та кульок різних форм.

Кристали $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ пластинчатого габітусу мали, як

правило, досконалу і блискучу поверхню грані {001}; поверхня призматичних кристалів більш шорстка, при товщині >0.02 мм спостерігаються провали на грані {010}: при проведенні РСА було виявлено, що такі кристали мають більш низьку однорідність в розподілі кисню по кристалічній осі "с".

Грані {001} орторомбічних кристалів при низьких швидкостях охолодження ($1-2^{\circ}\text{C}/\text{год}$) є практично досконалими, часом із слідами двовимірного зародкоутворення; при адсорбції домішок з'являються спіралі росту октагональної форми. Для перехідних режимів характерний пошаровий ріст з ступінчастим фронтом кристалізації. При цьому на кристалах можуть бути присутні сліди декількох механізмів росту: двовимірне зародкоутворення і спіральний ріст, ступінчастий фронт кристалізації і спіральний ріст, або поверхня може бути досконалою і не мати слідів росту. Двовимірному зародкоутворенню відповідає кінетичний контроль процесу росту, появлення октагональних спіралей є свідомством адсорбції домішок або високих швидкостей росту, що супроводжуються появою дислокацій.

Поверхня тетрагональних надпровідних кристалів часто є досконалою, іноді на одному боці кристалу спостерігається ступінчастий фронт кристалізації, спіралі на тетрагональних надпровідних кристалах мають чотиригранну форму, двовимірне зародкоутворення практично не зустрічається. Як і в орторомбічних кристалах, на гранях тетрагональних надпровідних кристалів інколи присутні сліди декількох механізмів росту.

Таким чином, механізм росту грані {001} змінюється в залежності від режимів росту. Величина T_0 вирощених і відпалених в кисні орторомбічних кристалів дорівнює $90-91.5$ К, ширина надпровідного переходу ΔT залежить від умов вирощування, режиму відпалювання, величини кристалу и в середньому

дорівнює 0.5-1.5 К. Величина T_c тетрагональних надпровідних кристалів приблизно 40-60 К, $\Delta T=10-20$ К, відпалювання в атмосфері кисню не змінює їх властивостей. Загальноприйнята інтерпретація мікроструктури і реалізації надпровідного стану в тетрагональних надпровідних монокристалах відсутня.

В И С Н О В К И

1. Досліджено такі фізико-хімічні властивості розчинів-розплавів, які використовуються для вирощування YBCO, як густина, в'язкість, поверхневий натяг, електропровідність, а також корозійні властивості, і показано їх специфічну поведінку в процесі охолодження. Густина розплавів 20/80+35/65 мол % BaO-CuO знаходиться в межах 4.8+5.4 г/см³, залежить від температури і складу та має чіткий мінімум для складу 28/72 мол.% BaO-CuO. Поверхневий натяг і в'язкість розплавів мають однаковий характер залежності від температури, зростають із збільшенням концентрації BaO і мають різкі піки в області температур 900-910 и 940-950°C, що пов'язано відповідно з кристалізацією частинної евтектики і протіканням реакції приєднання-віддачі кисню. В'язкість змінюється в діапазоні 905-980°C від одиниць до сотен мН.с/м²; поверхневий натяг - в межах 0.1+2 Н/м. Розраховані радіуси одиниць в'язкої течії дозволяють припустити слабоіонну природу розплавів і слабкий ступінь агрегованості присутніх в розплаві іонів. В розплавленому стані системи BaO-CuO і YBCO-BaO/CuO мають змішану, переважно електронну провідність, в закристалізованому стані провідність має напівпровідниковий характер.

2. Процес розчинення кераміки з Al₂O₃ і ZrO₂ в розплавах BaO-CuO проходить із зміною механізму в залежності від температури, перемішування, складу розплаву та концентрації продуктів корозії, які накопичуються в процесі розчинення і

може бути описаний рівняннями $V=a \cdot \exp(b \cdot t)$, $V=A \cdot \exp(-E/RT)$ и $V=k \cdot C^n$. За експериментальними даними розраховано константи швидкостей, порядки реакції та енергії активації. Запропоновано механізм розчинення Al_2O_3 - и ZrO_2 -кераміки.

3. Побудовано діаграми стану систем $YBCO-BaO/CuO$ та $BaO-CuO$ і показано, що в системі $BaO-CuO$ ліквідус и евтектика залежать від установлення рівноваги в реально існуючій системі $BaCuO_2-Cu_2O-BaCu_2O_2-CuO-O-X-Y$ (X - хімічно активна компонента атмосфери, Y - матеріал тиглю), що зумовлює відсутність універсальної діаграми стану $YBCO-BaO/CuO$.

4. Досліджено вплив режимів росту монокристалів І23 на структурні та надпровідні властивості монокристалів і показано взаємозв'язок режимів кристалізації з двома типами $T-t$ і ДТА кривих і двома типами утворюваних надпровідних монокристалів - орторомбічними і тетрагональними.

5. Показано, що механізм росту орторомбічних кристалів може бути двовимірним або пошаровим, з дефектами у вигляді октагональних спіралей; механізм росту надпровідних тетрагональних кристалів - пошаровим, з ступінчастим фронтом кристалізації, з дефектами у вигляді тетрагональних спіралей.

Основні матеріали дисертації опубліковано в роботах:

1. Н.Г. Макарова, Т.М. Дмитрук, А.В. Белый, А.Н. Николаевский. Коррозия алундовых и циркониевых тиглей в расплавах BaO/CuO // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.- 1995.- т.8-№ 1.-с. 197-209.
2. Физико-химические аспекты роста монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Макарова Н.Г., Цымбал Л.Т., Белый А.В., Дмитрук Т.М., Николаевский А.Н., Книга О.П., Каменев В.И. // С:ФХТ.- 1995. -т.8.- № 5-6.-с. 714-728.
3. Белый А.В, Макарова Н.Г., Дмитрук Т.М., Николаевский

- А.Н., Линник А.И. Вязкость, плотность и поверхностное натяжение расплавов BaO/CuO //С:ФХТ.-1995.-№ 5-6.-с.790-796.
4. Н.Г. Макарова, А.Н. Николаевский, А.В. Белый, Т.М. Дмитрук, О.П. Книга. Физико-химические аспекты выращивания монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // препринт ДонГУ.-Донецк.-1996.-40 с.
5. Физико-химические параметры процесса роста и получение тетрагональных сверхпроводящих кристаллов $YBa(2)Cu(3)O(7-x)$ / Макарова Н.Г., Николаевский А.Н., Белый А.В. и др. // Збірник наукових праць 1 Української конф. мол. вчених і спеціалістів. -Ужгород.-1992.-с.129-131.
6. Макарова Н.Г., Николаевский А.Н., Дмитрук Т.М., Белый А.В., Линник А.И. Физико-химические свойства расплавов BaO/CuO и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-BaO/CuO$. // Тез.докл. I Межгосударственной конференции "Материаловедение ВТСП". 1993.-Харьков.- т.4.-С. 21.
7. О кристаллизации и кристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Макарова Н.Г., Николаевский А.Н., Дмитрук Т.М., Белый А.В., Камнев В.И., Бальва О.П., Лакин Е.Е., Кузнецов В.П. // Там же.- С. 80.
8. А.В. Белый, Н.Г. Макарова, Т.М. Дмитрук, А.Н. Николаевский. Физико-химия расплавов оксидов $YBCO-BaO/CuO$ // Тез. докл. вузовской конференции профессорско-преподавательского состава по итогам научно-исследовательской и методической работы. г. Донецк, апрель, 1995 г.-с. 18-19.
9. Н.Г. Макарова, А.Н. Николаевский, Т.М. Дмитрук, А.В. Белый, О.П. Книга. Механизм роста кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Там же.-с. 20-21.

А Н Н О Т А Ц И Я

Белый А.В. Исследование физико-химических закономерностей

стей процесса получения монокристаллов ВТСП раствор-расплавным методом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - "Физическая химия", Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1996 г.

Исследованы зависимости вязкости, плотности, поверхностного натяжения, электропроводности и коррозионной активности растворов-расплавов, применяемых для выращивания ВТСП монокристаллов, от состава и температуры. Исследованы морфология поверхности, структурные и сверхпроводящие свойства выращенных кристаллов, выявлена их взаимосвязь с физико-химическими параметрами процесса кристаллизации и механизмами зарождения и роста кристаллов.

S U M M A R Y

Belyj A.V. The investigation of physical-chemical dependences of obtaining by solution-melt method HTSC syngle crystal process. Thesis, Candidate of Sciences (Chemistry), speciality - Physical Chemistry, I.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of Ukrainian National Academy of Sciences, Donetsk, 1996.

The investigations of solution-melts viscosity, density, surface pressure, electrical conductivity and corrosion activity in dependence from composition and temperature was carried out. Obtained crystals surface morphology, structure and superconducting properties was investigated, relations of them with crystalization process physical-chemical parameters and with nucleation and grow mechanism was shown.

Ключові слова: розчин-розплав, монокристал, фізико-хімічні властивості, надпровідні властивості, структурні параметри.

Автор вважає необхідним висловити подяку Какаровій Н.Г. за творчу допомогу
та Дмитрук Т.М. за творчу співдружність в проведенні досліджень

* * *

Білий Олександр Володимирович

Дослідження фізико-хімічних закономірностей процесу здобуття
монокристалів високотемпературних надпровідників розчин-
розплавним методом

Формат 60x84/16. Умовн. друк. арк. 1.5.
Замовлення №79. Тираж 100 прим.

Донецький державний університет
Лабораторія комп'ютерних технологій
340055, м. Донецьк, вул. Університетська, 24

439094

AB 36.548

AB 36.548