

## Равновесия сверхпроводниковых фаз в системе иттрий—барий—медь—кислород с расплавами

В. А. Лысенко, В. В. Кузьменко, И. А. Успенская,  
Е. Б. Рудный, Г. Ф. Воронин

*ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛЫСЕНКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: расчетные методы химической термодинамики. E-mail vl@td.chem.msu.su*

*ВИКТОРИЯ ВЛАДИМИРОВНА КУЗЬМЕНКО — кандидат химических наук, младший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: расчеты фазовых равновесий, статистическая обработка экспериментальных данных. E-mail kuzmenko@td.chem.msu.su*

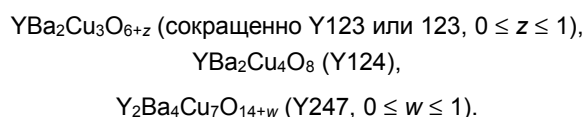
*ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА УСПЕНСКАЯ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: материаловедение, экспериментальная химическая термодинамика. E-mail ira@td.chem.msu.su*

*ЕВГЕНИЙ БОРИСОВИЧ РУДНЫЙ — кандидат химических наук, доцент Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: термодинамическое моделирование, объектно-ориентированное программирование. E-mail rudnyi@comp.chem.msu.su*

*ГЕННАДИЙ ФЕДОРОВИЧ ВОРОНИН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: общая и прикладная химическая термодинамика, материаловедение, химия твердого тела, молекулярные пучки и газовая динамика. E-mail voronin@td.chem.msu.su*

119899 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра физической химии, тел. (095)939-22-80, факс (095)939-12-05.

Общая цель этой работы \_связана с созданием научной базы для теоретических расчетов равновесий химических реакций и фазовых превращений веществ, существующих в системе Y-Ba-Cu-O. Интерес к этой системе объясняется наличием в ней по крайней мере трех высокотемпературных сверхпроводников:



Критическая температура  $T_c$  фазы Y123 (первый открытый в этой системе сверхпроводник и наиболее детально изученный) составляет приблизительно 93 K, для Y124  $T_c = 75\text{—}80$  K, для фазы Y247  $T_c \approx 90$  K. Соединение Y124 более устойчиво по отношению к кислородному обмену с окружением (в отличие от Y123, содержание в нем кислорода практически не изменяется). Фаза Y247 как по составу, так и по свойствам является промежуточной между Y123 и Y124. В сверхпроводящих состояниях значения кислородных индексов  $z$  в Y123 и  $w$  в Y247 близки к единице.

Трудность задачи исследования химических и фазовых равновесий в системе Y-Ba-Cu-O вызвана тем, что ее нельзя решить одними экспериментальными методами. Эксперименты необходимы для определения свойств веществ при заданных условиях (температуре, давлении, химическом составе и др.), но результаты опытов сами по себе не позволяют прогнозировать поведение этих веществ при новых, изменившихся условиях. Для этого нужна термодинамическая модель системы, позволяю-

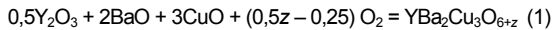
щая описывать термодинамические свойства существующих в ней веществ с помощью единого набора уравнений, адекватных экспериментальным фактам.

За последние годы термодинамическое моделирование неоднократно использовалось для описания свойств простых систем, содержащих двух-трехкомпонентные фазы. Есть отдельные примеры его успешного применения для анализа равновесий в многокомпонентных системах [1, 2]. Поскольку каждая фаза обладает индивидуальным, не повторяющимся набором свойств, обычно не удается воспользоваться известными решениями, и для каждого нового объекта приходится разрабатывать новые подходы. Особенно это касается многокомпонентных систем с большим количеством фаз. В системе Y-Ba-Cu-O к настоящему времени обнаружено существование 36 фаз, в том числе 12 растворов. Ранее были получены выражения для термодинамического описания шести бинарных (Y-Ba, Y-Cu, Y-O, Ba-Cu, Ba-O, Cu-O) и четырех тройных (Y-Ba-Cu, Y-Ba-O, Y-Cu-O, Ba-Cu-O) систем, а также для всех известных кристаллических четырехкомпонентных фаз [3—24]. На завершающей стадии исследования предложена модель, описывающая равновесные свойства четырехкомпонентных расплавов.

### Термодинамические модели кристаллических фаз в системе Y-Ba-Cu-O

Термодинамическая модель фазы Y123 как твердого раствора кислорода в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , единым образом описывающая свойства двух ее кристаллических модификаций, разработана в [3,4,17,20]. Эта мо-

дель учитывает взаимные превращения тетрагональной и орторомбической модификаций при фазовом переходе второго рода, нестехиометрию по кислороду, распределение и упорядочение атомов кислорода в базовой плоскости кристаллической решетки, а также влияние температуры, состава и гидростатического давления на термодинамические свойства фазы. Согласно данной модели, энергия Гиббса образования фазы Y123 из оксидов  $Y_2O_3$ , BaO, CuO и кислорода



определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta_{ox}G(T, p, z, x)/R = & g_1(T, p) + g_2(T, p)z + \\ & + z(1-z)\sum_{i=1} a_i(T, p)(1-z)^{i-1} + (c^2-x^2)\sum_{i=1} b_i(T, p)(1-z)^{i-1} + \\ & + [(c+x)\ln(c+x) + (c-x)\ln(c-x) + (1-c+x)\ln(1-c+x) + \\ & + (1-c-x)\ln(1-c-x) + z\ln z + (1-z)\ln(1-z)]T \quad (2) \end{aligned}$$

где  $\Delta_{ox}G(T, p, z, x) = G^{Y123}(T, p, z, x) - G^{Y_2O_3}(T, p^0)/2 - 2G^{BaO}(T, p^0) - 3G^{CuO}(T, p^0) - (0,5z - 0,25)G^{O_2}(T, p^0)$ ,  $T$  — температура, К;  $p$  — давление;  $p^0$  — стандартное давление (101325 Па), при котором в системе (1) находятся все фазы, кроме Y123;  $z$  — индекс по кислороду ( $1 \geq z \geq 0$ );  $c = z/2$ ;  $x$  — параметр порядка, определяемый как половина от разности мольных долей кислорода в двух подрешетках базовой плоскости кристаллической решетки раствора [4];  $g_1(T, p)$  — энергия Гиббса образования из оксидов фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$  при  $z = 0$ ;  $g_2(T, p)$  — разность между энергиями Гиббса образования из оксидов фазы Y123 при  $z = 1$  и  $z = 0$ ;  $a_i(T, p)$  и  $b_i(T, p)$  — функции, используемые для описания избыточной энергии Гиббса раствора;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Зависимости  $g_i(T, p)$ ,  $a_i(T, p)$  и  $b_i(T, p)$  от температуры и давления передаются соотношением ( $r_i = g_i$  или  $a_i$  или  $b_i$ ):

$$\begin{aligned} r_i(T, p) = & A_{ri} + B_{ri}T + C_{ri}T \ln T + D_{ri}T^{0,5} + \\ & + W_{ri} \cdot \exp[\lambda_{ri}T] \{1 - \exp[\varphi_{ri}(1 - p/p^0)]\} / \varphi_{ri} \quad (3) \end{aligned}$$

где  $A_{ri}$ ,  $B_{ri}$ ,  $C_{ri}$ ,  $D_{ri}$ ,  $W_{ri}$ ,  $\lambda_{ri}$ ,  $\varphi_{ri}$  — параметры, подбираемые при моделировании.

Из уравнений (2) и (3) можно получить все другие термодинамические функции фазы Y123 и соотношения, необходимые для расчета равновесий. Например, равновесия тетрагональной и орторомбической модификаций рассчитываются с использованием равенства  $(\partial^2 \Delta_{ox}G / \partial x^2)_{T, z} |_{x=0} = 0$ , которое является термодинамическим условием фазового перехода второго рода. Фазовые границы расслаивания твердого раствора при низких температурах можно рассчитать по системе уравнений

$$\begin{aligned} (\partial \Delta_{ox}G(T, z', x') / \partial z)_{T, x} = & (\partial \Delta_{ox}G(T, z'', x'') / \partial z)_{T, x} \\ \Delta_{ox}G(T, z', x') - \Delta_{ox}G(T, z'', x'') = & \\ = (z' - z'') \cdot (\partial \Delta_{ox}G(T, z', x') / \partial z)_{T, x} \end{aligned}$$

где  $x'$ ,  $x''$ ,  $z'$ ,  $z''$  — параметры порядка и кислородные индексы в сосуществующих фазах.

Другие аналитические выражения, получающиеся из (2) и (3), приведены в [4, 6, 17, 20].

Для нахождения неизвестных параметров в модели (2) использовали экспериментальные данные, полученные различными методами в 57-ми работах. Количество варьируемых параметров, их конкретный выбор и числовые значения находили путем оптимизации

функции максимального правдоподобия. При этом использовалась статистическая модель, позволяющая оценивать систематические погрешности отдельных серий измерений [25]. Оптимальный набор для фазы Y123 содержит 16 параметров ( $A_{g1}$ ,  $B_{g1}$ ,  $W_{g1}$ ,  $\lambda_{g1}$ ,  $\varphi_{g1}$ ,  $A_{g2}$ ,  $B_{g2}$ ,  $C_{g2}$ ,  $D_{g2}$ ,  $W_{g2}$ ,  $A_{a1}$ ,  $B_{a1}$ ,  $A_{a2}$ ,  $B_{a2}$ ,  $A_{b1}$ ,  $B_{b1}$ ) [20, 21].

Для описания термодинамических свойств фазы Y247 использовалась решеточная модель, аналогичная модели Y123. При этом полагали, что строение базовой плоскости, отвечающей за растворимость кислорода в твердых растворах Y123 и Y247, одинаковое, но в Y247 отсутствует фазовый переход второго рода. Энергию Гиббса образования фазы  $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$  из оксидов и кислорода определяли, исходя из соотношения

$$\begin{aligned} \Delta_{ox}G(T, w)/R = & g_1(T, p) + g_2(T, p)w + \\ & + w(1-w)\sum_{i=1} a_i(T)(1-w)^{i-1} + \\ & + 2T[w \ln w + (1-w)\ln(1-w)] \quad (4) \end{aligned}$$

Фаза Y124 является индивидуальным соединением, поэтому энергию Гиббса ее образования из оксидов и кислорода можно аппроксимировать полиномом

$$\Delta_{ox}G(T)/R = A + BT + CT \ln T + DT^{0,5} + ET^{-1} + FT^{-2} \quad (5)$$

Оптимальный набор для фазы Y247 содержит 10 параметров ( $A_{g1}$ ,  $B_{g1}$ ,  $A_{g2}$ ,  $B_{g2}$ ,  $C_{g2}$ ,  $D_{g2}$ ,  $A_{a1}$ ,  $B_{a1}$ ,  $A_{a2}$ ,  $B_{a2}$ ), а для фазы Y124 — 4 параметра ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ) [22].

Что касается других твердых фаз в рассматриваемой системе, то выражения для энергии Гиббса бинарных соединений

$Y_2O_3$ , BaO, BaO<sub>2</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, BaCu, BaCu<sub>13</sub>, Cu<sub>6</sub>Y, Cu<sub>4</sub>Y, Cu<sub>7</sub>Y<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Y, CuY, раствора BaO<sub>1+x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ),

а также растворов на основе кристаллических модификаций иттрия и оксида иттрия определены в [10—12, 14, 15], для тройных соединений

BaCuO<sub>2</sub> (011), BaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (012), Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3,3</sub> (021a), Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3,1</sub> (021b) и раствора Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5+w</sub> (023) — в [8], для соединений Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (202), YCuO<sub>2</sub> (101) — в [18].

Для энтальпий образования фаз BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (210) и Ba<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (430) из оксидов использовали значения, полученные в [26]. Энтропию образования фазы BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> принимали равной энтропии образования фазы BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [27], имеющей ту же структуру, а энтропию образования Ba<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub> находили из условия равновесия фаз BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ba<sub>3</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1673 К [28].

Для получения термодинамических моделей четырехкомпонентных соединений

YBa<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8,5+x</sub> (143), Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (211), YBa<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (163)

поступали следующим образом.

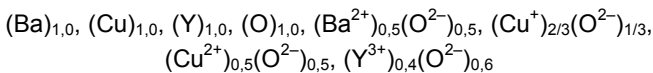
Для фазы YBa<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8,5+x</sub> использовали термодинамическую модель [7], в которой числовое значение одного из параметров ( $a_0$ ) было уточнено по координатам поверхности ликвидуса. Для фазы Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> значения параметров  $A, B$  в формуле (5), из-за сильного разброса экспериментальные данные по энтальпии и энтропии образования (см. [7]), находили по данным о ликвидусе системы. Что касается соединения YBa<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, которое является высокотемпературной орторомбической модификацией фазы YBa<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> [29—32], то экспериментальных данных о его термодинамических свойствах нет. Поэтому энтропию образования этого соединения из оксидов оценили по методу инкрементов [5, 9, 33], а энтальпию образования рассматривали как подбираемый параметр и определяли в процессе совместной

обработки всех экспериментальных данных по ликвидации.

### Моделирование кристаллизации из расплавов в системе Y-Ba-Cu-O

Первая и, по-видимому, единственная, помимо нашей работы, попытка количественно описать термодинамические свойства расплавов в системе Y-Ba-Cu-O относится к 1991 году [34]. При этом была использована модель ионного раствора [35] с 28 численными параметрами. Авторы [34] определили координаты  $T$ ,  $p(\text{O}_2)$  для ряда монвариантных равновесий, рассчитали изотермические сечения фазовой диаграммы системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}_x$  при парциальном давлении кислорода 0,21 бар и построили квазибинарный разрез  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5\text{-Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  диаграммы состояний при давлениях кислорода 0,02, 0,21 и 1 бар. При этом авторы не ставили перед собой задачу последовательного согласования свойств всех подсистем, объединенных четырехкомпонентным расплавом. Поэтому, а также из-за недостаточного объема имевшейся в то время экспериментальной информации, результаты [34] можно рассматривать как грубо приближенные. Например, рассчитанные в [34] границы фазовых областей  $L + 123$  и  $L + 211$  на разрезе  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5\text{-Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$  не только количественно, но и качественно не согласуются с результатами более поздних экспериментальных исследований [36, 37] (см. [38]).

В нашей работе для описания термодинамических свойств расплава Y-Ba-Cu-O во всем интервале составов использовалась модель [15], согласно которой в расплаве выделяются две подрешетки — катионная и анионная (по терминологии [35]). Одна из них заполнена ионами  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а другая — ионами  $\text{O}^{2-}$  и нейтральными атомами Y, Ba, Cu, O. Базисом для построения поверхности отсчета энергии Гиббса служат восемь жидкостей состава:



(нижние индексы в этих формулах обозначают ёмкости подрешеток, далее эти базисные жидкости обозначаются подстрочными индексами от 1 до 8 соответственно).

При допущении справедливости гипотезы о статистическом распределении частиц в каждой из подрешеток [39] для данного случая и с учетом взаимодействия между базисными жидкостями можно получить следующее выражение для энергии Гиббса жидкого раствора, содержащего 1 моль компонентов:

$$G_m(L) = \sum_{i=1}^8 y_i G_i^\circ(L) + RT \sum_{s=1}^2 \sum_{j=1}^9 n_j^s \ln(n_j^s / C_s) + G_m^{\text{ex}}(L) \quad (6)$$

$$G_m^{\text{ex}}(L) = \sum_i \sum_j L_{ij} y_i y_j + \sum_i \sum_j \sum_k L_{ijk} y_i y_j y_k + \sum_n \sum_{j=6}^7 L_{5[\alpha_n]j[\beta_n]8[\gamma_n]}^{(n)} y_5^{\alpha_n} y_j^{\beta_n} y_8^{\gamma_n} \quad (7)$$

где  $y_i$ ,  $G_i^\circ(L)$  — количество и энергия Гиббса  $i$ -й базисной жидкости;  $n_j^s$  — количество  $j$ -й составляющей (атома или иона) в  $s$ -й подрешетке ёмкостью  $C_s$ ;  $L_{ij}$ ,  $L_{ijk}$ ,  $L_{5[\alpha_n]j[\beta_n]8[\gamma_n]}^{(n)}$  — функции избыточной энергии Гиббса  $G_m^{\text{ex}}(L)$ , зависящие от состава и температуры.

Зависимость  $L_{ij}$ ,  $L_{ijk}$  от состава определяется соотношениями

$$L_{ij} = \sum_{n=0} L_{ij(i-j)^n} (y_i - y_j)^n$$

$$L_{ijk} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} L_{ijk(i-j)^{n_1} (i-k)^{n_2} (j-k)^{n_3}} (y_i - y_j)^{n_1} \times (y_i - y_k)^{n_2} (y_j - y_k)^{n_3}$$

где  $L_{ij(i-j)^n}$ ,  $L_{ijk(i-j)^{n_1} (i-k)^{n_2} (j-k)^{n_3}}$  являются функциями температуры и описываются соотношениями, аналогичными (5).

Функции  $G_i^\circ(L)$ ,  $L_{ij}$ ,  $L_{ijk}$  находили из экспериментальных данных для двух- и трехкомпонентных подсистем [14—16, 18, 19]. Всего для описания этих функций понадобилось 47 численных параметров.

Функции  $L_{5[\alpha_n]j[\beta_n]8[\gamma_n]}^{(n)}$ , зависимость которых от состава и температуры аналогична зависимостям функций  $L_{ij}$ ,  $L_{ijk}$ , определяли по экспериментальным данным о ликвидации системы  $\text{BaO-CuO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$  при различных давлениях кислорода. При этом значение произведения функций вида  $y_i^{\alpha_i}$  ( $y_i > 0$ ,  $0 < \alpha_i \leq 1$ ) в уравнении (7) определяли по формуле

$$\prod_i y_i^{\alpha_i} = \exp\left(\sum_i \alpha_i \ln y_i\right)$$

Всего для описания функций  $L_{5[\alpha_n]j[\beta_n]8[\gamma_n]}^{(n)}$  понадобилось три численных параметра. Использование  $L_{5[\alpha_n]j[\beta_n]8[\gamma_n]}^{(n)}$  вместо  $L_{5j8}$  объясняется низкой растворимостью иттрия в расплаве  $\text{BaO-CuO}_x$ , вследствие чего значения  $y_8$  близки к нулю и функции  $y_5 y_6 y_8$ ,  $y_5 y_7 y_8$  становятся малоэффективными для описания существенного изменения фазовых соотношений в данной области диаграммы состояний при малом изменении  $y_8$ . Решить проблему можно, используя вместо  $y_8$  функции  $y_8^\gamma$ , где  $\gamma < 1$ .

Для нахождения функций  $L_{5[\alpha_n]j[\beta_n]8[\gamma_n]}^{(n)}$  и параметров  $A$ ,  $B$  (фазы 211),  $B_{g1}$  (Y123),  $a_0$ (143),  $A$ (163) минимизировали целевую функцию вида:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 [Z_i(\mathbf{P}) - Z_i^*]^2 \quad (8)$$

где символом  $\mathbf{P}$  обозначен определяемый набор параметров;  $Z_i$  — экспериментальные значения характеристик фазовых равновесий (температуры, состава фаз, парциального давления кислорода и др.) или термодинамических свойств фаз;  $Z_i(\mathbf{P})$  — соответствующие  $Z_i^*$  расчетные значения;  $\omega_i$  — весовые множители, которые принимали равными обратному значению погрешности определения  $Z_i^*$ .

Значения  $Z_i(\mathbf{P})$ , относящиеся к фазовым равновесиям системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}_x$  при заданном давлении кислорода, находили, решая методом Ньютона систему уравнений, следующую из условия равновесия фаз:

$$G^\alpha - \sum_{k=1}^4 v_k^\alpha \mu_k^{\text{eq}} = 0 \quad (9)$$

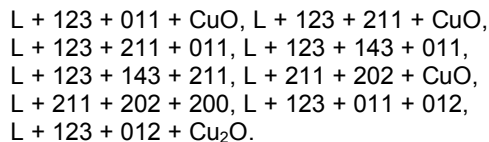
$$G_i^\beta(\mathbf{x}^\beta) - \sum_{k=1}^4 v_{ik}^\beta \mu_k^{\text{eq}} = 0; (i = 1, \dots, c) \quad (10)$$

$$G^\circ(\text{O}_2, g) + RT \ln p(\text{O}_2) - 2 \mu_4^{\text{eq}} = 0 \quad (11)$$

$$\sum_j m_j v_k^j = n_k^\circ; k = 1, \dots, 4 \quad (12)$$

где индексами  $\alpha$  и  $\beta$  обозначены участвующие в равновесии точечные фазы и растворы соответственно; индекс  $k$  обозначает компоненты системы Y-Ba-Cu-O;  $i$  — компоненты фазы  $\beta$ , которые в общем случае могут отличаться от компонентов системы;  $\mathbf{x}^\beta$  — мольные доли компонентов фазы  $\beta$ ;  $G^\alpha$  — энергия Гиббса фазы  $\alpha$ ;  $G_i^\beta$  — химический потенциал  $i$ -го компонента фазы  $\beta$ ;  $\mu_k^{\text{eq}}$  — вспомогательная переменная, соответствующая значению химического потенциала компонента  $k$  при равновесии;  $v_k^\alpha, v_{ik}^\beta$  — число молей компонента  $k$  в фазе  $\alpha$  и в  $i$ -м компоненте фазы  $\beta$ , соответственно;  $c$  — число компонентов в фазе  $\beta$ ;  $p(\text{O}_2)$  — парциальное давление кислорода. Символ  $m_j$  обозначает количество  $j$ -й фазы равновесия;  $v_k^j$  — число молей компонента  $k$  в 1 моль этой фазы,  $n_k^\circ$  — общее количество  $k$ -го компонента в системе.

Для определения неизвестных параметров использовали данные по растворимости иттрия в расплавах состава  $\text{Ba}_{0,375}\text{Cu}_{0,625}\text{O}_z$  и  $\text{Ba}_{0,31}\text{Cu}_{0,69}\text{O}_z$ , полученные при различных парциальных давлениях кислорода, температуры плавления фаз 123, 211, 143, 163, а также температуры моновариантных равновесий



При этом минимизацию (8) проводили методом Дэвидона—Флетчера—Пауэлла [40].

Полученный набор параметров использовали для расчета фазовых равновесий в системе Y-Ba-Cu-O с помощью минимизации энергии Гиббса. Процедура заключалась в расчете по уравнениям (9)—(12) значений  $T, \mathbf{x}^\beta, p(\text{O}_2), \mu_k^{\text{eq}}, m_j$  для рассматриваемого набора фаз, после чего проверяли расположение поверхности

$$\sum_{k=1}^4 x_k \mu_k^{\text{eq}}, \left( x_k \geq 0, \sum_{k=1}^4 x_k = 1 \right),$$

образованной рассчитанными  $\mu_k^{\text{eq}}$  относительно энергий Гиббса всех фаз системы, нормированных на 1 моль компонентов. Если ни одна из фаз не имела энергию Гиббса, расположенную ниже этой поверхности, то рассчитанное равновесие считали стабильным, в противном случае — метастабильным.

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Y-Ba-Cu-O при давлении кислорода 1 бар приведена на рис. 1, на котором показаны также области первичной кристаллизации фаз системы. Особый интерес представляет область первичной кристаллизации фазы Y123, поскольку только в ней возможно выращивание

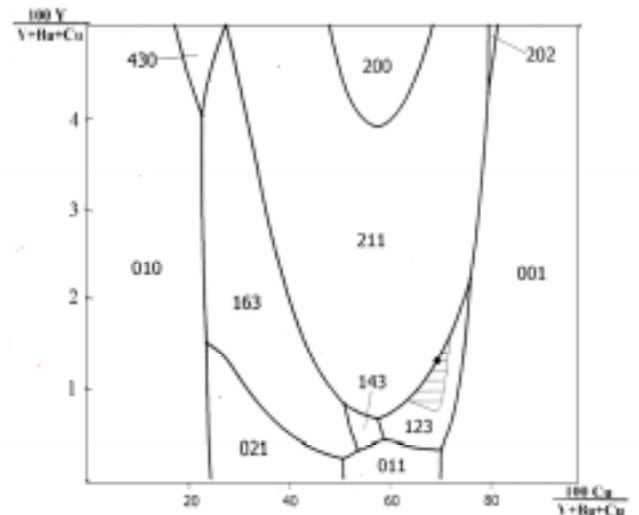


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса системы Y-Ba-Cu-O при парциальном давлении кислорода 1 бар.

(010 —  $\text{BaO}_{1+x}$ , 001 —  $\text{CuO}$ )

беспримесных кристаллов этого вещества. Область кристаллизации фазы Y123 граничит с областями кристаллизации фаз 211, 143, 011 и 001. По размерам она невелика и ограничивается составами с содержанием меди от 57 до 75% и иттрия от 0,3 до 2,2% (имеются в виду показанные на рис. 1 составы, рассчитанные только по металлическим компонентам расплава). Из линий вторичной кристаллизации, окружающих область первичной кристаллизации фазы Y123, для выращивания кристаллов Y123 представляет интерес только линия  $L + 211 + 123$ , поскольку на ней и вдоль нее расположены составы с наибольшей величиной температурного интервала  $\Delta T$ , при котором из расплава кристаллизуется только фаза Y123 и который характеризует глубину области первичной кристаллизации для рассматриваемого состава. Составы, лежащие на других граничащих линиях вторичной кристаллизации,  $L + 123 + 001, L + 123 + 011, L + 123 + 143$  при охлаждении одновременно с кристаллизацией соединения Y123 выделяют фазы 001, 011 и 143, соответственно. Глубина области первичной кристаллизации фазы Y123 не превышает 85 K (1205—1290 K). Состав, при котором достигается это значение, обозначен на рис. 1 черным кружком. Штрихованная область на рис. 1 показывает составы со значениями  $\Delta T$ , превышающими 50 K, которые также могут представлять интерес для выращивания кристаллов фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ .

Влияние парциального давления кислорода на область первичной кристаллизации фазы Y123 иллюстрирует рис. 2. При увеличении давления кислорода область кристаллизации Y123 смещается в сторону больших содержаний бария и иттрия и немного расширяется. Максимальное значение  $\Delta T$  с увеличением давления кислорода уменьшается и составляет 81 K (1240—1321 K) при давлении кислорода 5 бар и 93 K при давлении 0,01 бар (1113—1206 K).

Для выращивания кристаллов Y123 можно использовать и реакцию инконгруэнтного плавления этой фазы по схеме  $123 = L + 211 + \delta\text{O}_2$ . Из этой реакции следует, что составы образующейся жидкости  $L$  и соединений Y123, 211 (по металлическим компонентам), нормированные

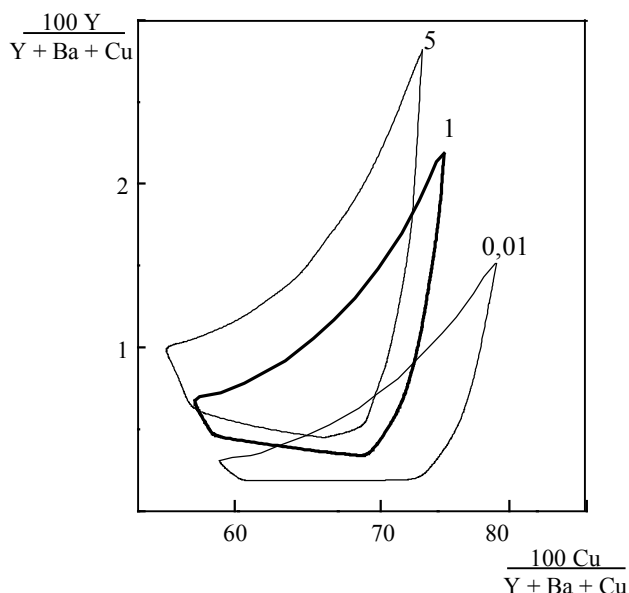


Рис. 2. Область первичной кристаллизации фазы Y123 при парциальных давлениях кислорода 0,01, 1 и 5 бар

на 1 моль, должны располагаться на одном и том же сечении  $1/6 Y_5Ba-1/8 Ba_3Cu_5$ , которому в четырехкомпонентной системе соответствует сечение  $1/6 Y_5BaO_{8,5}-1/8 Ba_3Cu_5O_8$ . Рассчитанная диаграмма состояний вдоль этого сечения при парциальном давлении кислорода 0,21 бар показана на рис. 3. Плавлению Y123 соответствует точка пересечения линий L/L + 211 (наклонная черта обозначает границу между фазовыми областями) и L/L + 123, с координатами: температура 1279 К, состав по иттрию 0,6%. Сами линии L/L + 211 и L/L + 123, которые в пределах эксперимен-

тальных погрешностей согласуются с результатами работы [36], имеют наклон, близкий к вертикальному. При повышении парциального давления кислорода увеличивается содержание иттрия в расплавах, соответствующая точка пересечения кривых L/L + 211 и L/L + 123, а сами кривые становятся более пологими. Оба этих фактора должны способствовать увеличению скорости роста кристаллов Y123 и их размеров [41], из чего следует, что при выращивании кристаллов фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$  необходимо использовать повышенное давление кислорода.

### Заключение

Представленные результаты по термодинамическому моделированию системы Y-Ba-Cu-O позволяют рассчитывать равновесия с участием четырехкомпонентных расплавов. В терминах физико-химического анализа это означает, что может быть полностью построена поверхность ликвидуса этой системы в координатах температура-состав-химический потенциал кислорода, включая расположение всех конод в гетерогенных областях фазовой диаграммы, и могут быть указаны возможные метастабильные состояния системы.

Помимо достижения научных целей, эти расчеты помогают оптимизировать технологию получения объемных материалов на основе фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$  методом кристаллизации из расплавов. Такая технология имеет преимущества перед твердофазным синтезом, а именно, она позволяет получать образцы сверхпроводников с высокой степенью текстурирования, упорядоченного расположения границ кристаллитов. Благодаря этому снижается рассеяние носителей тока на фазовых границах. В настоящее время материалы, полученные кристаллизацией из расплавов, используются в технике. Основным препятствием для улучшения их характеристик является сокристаллизация примесных фаз (211, 011 и др.). Намечаются пути решения этой проблемы

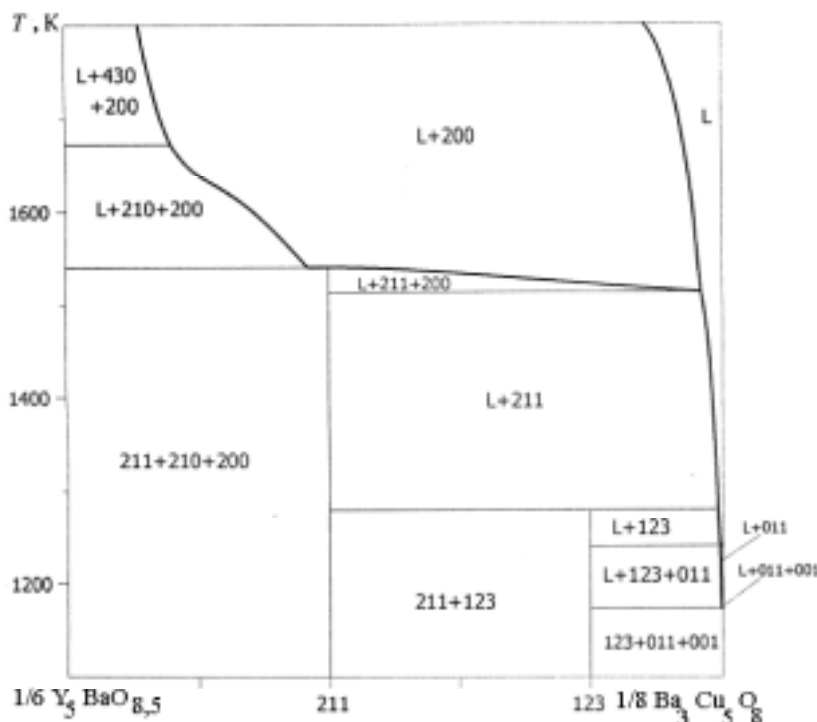


Рис. 3. Сечение  $1/6 Y_5BaO_{8,5}-1/8 Ba_3Cu_5O_8$  фазовой диаграммы системы Y-Ba-Cu-O при парциальном давлении кислорода 0,21 бар

расчетными методами.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-03-32770 и № 99-03-32629) и Российской научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость» (№ 107-2(00)-П).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The SGTE Casebook. Thermodynamics at Work. Ed. K.Hack. London, The Institute of Materials, 1996, 227 p.
2. Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD): A Comprehensive Guide. Ed. by N.Saunders, A.P.Miodownik. N.Y.: Elsevier, 1998, p. 480.
3. Дегтярев С.А. Сверхпроводимость: физика, химия, техн., 1990, т.3, № 2, с. 115.
4. Voronin G.F., Degterov S.A. Physica C, 1991, v. 176, p. 387.
5. Voronin G.F. Pure and Appl. Chem., 1992, v. 64, № 1, p. 27.
6. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. Ж. физ. химии, 1993, т. 67, № 7, с. 1351.
7. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. Там же, 1993, т. 67, № 12, с. 2393.
8. Voronin G.F., Degterov S.A. J. Solid State Chem., 1994, v. 110, № 1, p. 50.
9. Voronin G.F. Materials and Crystallographic Aspects of HT<sub>c</sub>-Superconductivity. NATO ASI Series E: Appl. Sci. Dordrecht-Boston-London. Kluwer Academic Publ., 1994, v. 263, p. 585.
10. Лысенко В.А. Неорг. матер., 1996, т. 32, № 4, с. 441.
11. Рудный Е.Б. Ж. физ. химии, 1996, т. 70, № 6, с. 986.
12. Рудный Е.Б. Там же, 1996, т. 70, № 6, с. 1007.
13. Rudnyi E.B., Voronin G.F. Calphad., 1996, v. 20, № 3, p. 297.
14. Лысенко В.А. Неорг. матер., 1998, т. 34, № 9, с. 1090.
15. Лысенко В.А. Там же, 1998, т. 34, № 9, с. 1108.
16. Лысенко В.А. Там же, 1998, т. 34, № 10, с. 1189.
17. Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998, v. 27, № 5, p. 855.
18. Лысенко В.А. Неорг. матер., 1999, т. 35, № 9, с. 1076.
19. Лысенко В.А. Там же, 1999, т. 35, № 11, с. 1360.
20. Кузьменко В.В., Рудный Е.Б., Воронин Г.Ф. Ж. физ. химии, 2000, т. 74, № 2, с. 227.
21. Voronin G.F. Pure Appl. Chem., 2000, v. 72, № 3, p. 463.
22. Kuzmenko V.V., Rudnyi E.B. Abstracts of the V-th Int. Workshop MSU-HTSC VI., 24—30 June 2001, Moscow-St.-Peterburg, Russia.
23. Воронин Г.Ф. Ж. физ. химии, (в печати).
24. Monayenkova A.S., Popova A.A., Kuzmenko V.V. e.a. J. Chem. Thermod., 1998, v. 30, p. 81.
25. Rudnyi E.B. Chemometrics Intel. Lab. Systems., 1996, v.34, p. 41.
26. Brosha E.L., Garzon F.H., Raistrick I.D., Daviers P.K. J. Am. Ceram. Soc., 1995, v. 78, № 7, p. 1745.
27. Ваховская З.С., Ковба М.Л., Успенская И.А. Ж. физ. химии, (в печати).
28. Лопато Л.М., Майстер И.М., Шевченко А.В. Неорг. матер., 1972, т. 8, № 5, с. 861.
29. Osamura K., Zhang W. Z. Metallkd., 1991, Bd. 82, № 5, S. 408.
30. Vallino M., Mazza D., Abbattista F. J. Less-Com. Met., 1991, v. 170, № 1, p. 83.
31. Krabbes G., Bieger W., Wiesner U. e.a. J Electron. Mater., 1994, v. 23, № 11, p. 1135.
32. Krabbes G., Bieger W., SchÖtzle P., Wiesner U. Supercond. Sci. Technol., 1998, v. 11, p. 144.
33. Цагарейшвили Д.Ш., Геелесиани Г.Г., Бараташвили П.Б. и др. Ж. физ. химии, 1990, т. 64, № 10, с. 2606.
34. Lee B.-J., Lee D.N. J. Am. Ceram. Soc., 1991, v. 74, № 1, p. 78.
35. Hillert M., Jonsson S., Sundman B., Agren J. Metall. Trans. A., 1985, v. 16, № 2, p. 261.
36. Krauns Ch., Sumida M., Tagami M. e.a. Z. Phys. B., 1994, Bd. 96, № 2, S. 207.
37. Nakamura M., Krauns Ch., Shiohara Y. J. Mater. Res., 1996, v. 11, № 5, p. 1076.
38. Shiohara Y., Endo A. Mater. Sci. Eng. R, 1997, v. 19, № 1—2, p. 1.
39. Темкин М. Ж. физ. химии, 1946, т. 20, № 1, с. 105.
40. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике., Т. 1, М.: Мир, 1986, с. 126.
41. Yao X., Shiohara Y. Supercond. Sci. Technol., 1997, v. 10, № 5, p. 249.