



МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131979** (13) **U**  
(51) МПК (2018.01)  
**C30B 9/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2018 08190</b>	(72) Винахідник(и): <b>Вовк Руслан Володимирович (UA), Геворкян Едвін Спартакович (UA), Камчатна Світлана Миколаївна (UA), Білецький Володимир Іванович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>25.07.2018</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>11.02.2019</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.02.2019, Бюл.№ 3</b>	(73) Власник(и): <b>УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, пл. Фейєрбаха, 7, м. Харків, 61050 (UA)</b>

## (54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ БЕЗДОМІШКОВИХ МОНОКРИСТАЛІВ

### (57) Реферат:

Спосіб вирощування бездомішкових монокристалів високотемпературного надпровідника включає отримання суміші початкових компонентів ( $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  і  $CuO$ , всі марки ОСЧ узяті в атомному співвідношенні  $Y:Ba:Cu=2:25:73$ ), декарбонізацію шляхом відпалу при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Для процесу гомогенізації і наступного вирощування шляхом зниження температури поміщають в золотий тигель і нагрівають в печі до температури  $965\text{ }^\circ\text{C}$ , причому розплав витримують при цій температурі протягом двох годин, а потім знижують температуру із швидкістю  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ . до температури  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , при цьому градієнт температур уздовж тигля складає біля  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ , а піч вимикають і розплав з вирощеними кристалами охолоджують до кімнатної температури.

UA 131979 U



Корисна модель належить до матеріалознавства, а саме до способів отримання досконалих бездомішкових монокристалів високотемпературних надпровідників.

Існуючий спосіб описано в [1]. Розпад сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  по перитектичній реакції в області температур 1020-1040 °С, унеможливує традиційні способи Вернейля і Чохральського вирощування відповідних кристалів.

У даний час найбільш поширеним способом вирощування монокристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  є розчин-розплавний спосіб, у якому як розчинник використовується надлишок сполук  $CuO$  і  $BaCuO_2$  у молярному співвідношенні 1:3. Такий вибір обумовлений двома причинами.

По-перше, квазібінарні розрізи  $CuO$ - $BaCuO_2$ ,  $CuO$ - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  і  $BaCuO_2$ - $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , є подвійними евтектиками, а сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $CuO$  і  $BaCuO_2$  утворюють потрібну евтектику при атомному співвідношенні елементів  $Y:Ba:Cu=0.7:25:73$ . Тому, при використанні складів, зміщених в область, збагачену ітрієм, спочатку - кристалізується фаза  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , що дозволяє вирощувати монокристали розміром до 5 мм × 5 мм в аб-площині і розміром до 0.2 мм у напрямку осі с.

По-друге, використання сполук  $CuO$  і  $BaCuO_2$  як розчин-розплав виключає забруднення кристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  хімічними елементами, що входять до складу розчину-розплаву, оскільки всі хімічні елементи розчин-розплаву входять до складу вирощуваних кристалів. При вирощуванні кристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  використовують тиглі, виготовлені з тугоплавких оксидів, таких як  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  і  $ZrO_2$ , або тиглі, виготовлені із золота чи платини. При цьому монокристали  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  у тій чи іншій мірі забруднюються матеріалом тигля, що може приводити до пригнічення надпровідних характеристик монокристалів. Найкращі надпровідні характеристики кристалів отримані при використанні золотих тиглів. Це ймовірно пов'язано з тим, що часткова заміна атомів  $Cu$  в площині  $CuO_2$  на  $Au$  приводить до невеликого збільшення критичної температури і практично не змінює інших надпровідних характеристик. Необхідно відзначити, що використання золотих тиглів накладає обмеження на максимальну температуру вирощування кристалів, оскільки при температурах  $T > 975$  °С спостерігається взаємодія розплаву із золотом, що приводить до руйнування тиглів. Температура кристалізації потрібної евтектики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - $CuO$ - $BaCuO_2$  складає  $\approx 870$  °С. Тому інтервал температур, в якому можливе вирощування монокристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  у золотому тиглі, знаходиться в межах від 870 °С до 970 °С.

Недоліки існуючого способу - це технічних труднощі, які полягають в наступному. При отриманні кристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  розчин-розплавним способом складність у їх відділення від закристалізованого розплаву. До теперішнього часу не знайдений розчинник, який розчиняє закристалізований розчин-розплав і не взаємодіє з кристалами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

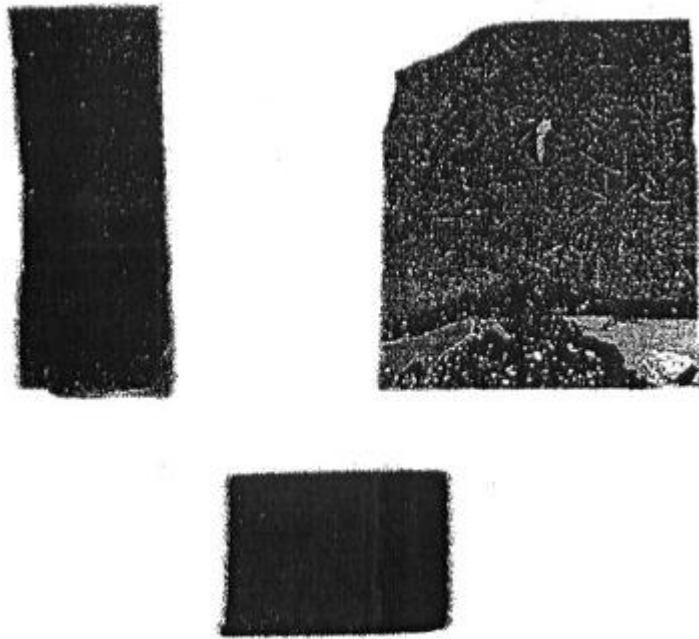
В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу отримання досконалих бездомішкових монокристалів високотемпературних надпровідників.

Поставлена задача вирішується тим, що запропонований спосіб дозволяє вирощувати монокристали, вільні від напливу розчин-розплаву є вирощування з тонкого шару розплаву у присутності слабкого градієнта температури уздовж тигля. За наявності градієнта температури в процесі вирощування кристалів, розчин-розплав при температурах, близьких до  $\approx 870$  °С зміщується в область із зниженою температурою. При цьому в області з підвищеною температурою отримують кристали, поверхня яких вільна від закристалізованого розплаву. При вирощуванні кристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  як початкові компоненти зазвичай використовують сполуки  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  і  $CuO$ . Використання  $BaCO_3$ , вимагає попереднього високотемпературного відпалювання початкових навісок з метою декарбонізації карбонату барію. Враховуючи вищевикладене, при вирощуванні кристалів використовували наступні процедури. Початкові компоненти ( $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  і  $CuO$ , всі марки ОСЧ узяті в атомному співвідношенні  $Y:Ba:Cu=2:25:73$ ) перемішували і відпалювали при температурі 850 °С протягом двох діб з метою декарбонізації і синтезу сполук  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  і  $BaCuO_2$ . Потім навіски масою 10 г поміщали в золотий тигель, виготовлений у вигляді човника, і нагрівали в печі до температури 965 °С. Розплав витримували при цій температурі протягом двох годин, а потім знижували температуру із швидкістю 2 °С/год. до температури 870 °С. При цьому градієнт температур уздовж тигля складав біля 3 °С/см. Потім піч вимикали і розплав з вирощеними кристалами охолоджували до кімнатної температури.

На кресленні - характерний вигляд кристалів, витягнутих з розплаву (x45) до відпалювання в потоці кисню. Представлений фотознімок кристалів, вирощених за описаною технологією.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб вирощування бездомішкових монокристалів високотемпературного надпровідника, що включає отримання суміші початкових компонентів ( $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  і  $CuO$ , всі марки ОСЧ узяті в атомному співвідношенні  $Y:Ba:Cu=2:25:73$ ), декарбонізацію шляхом відпалу при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , який **відрізняється** тим, що для процесу гомогенізації і наступного вирощування шляхом зниження температури поміщають в золотий тигель і нагрівають в печі до температури  $965\text{ }^\circ\text{C}$ , причому розплав витримують при цій температурі протягом двох годин, а потім знижують температуру із швидкістю  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{год.}$  до температури  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , при цьому градієнт температур уздовж тигля складає біля  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ , а піч вимикають і розплав з вирощеними кристалами охолоджують до кімнатної температури.
- 10



---

Комп'ютерна верстка М. Шамоніна

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601