

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

УДОДОВ Іван Олександрович

**ВМІСТ І СТАН КИСНЮ В ОКСИДНИХ
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ**

02.00.01 — „Неорганічна хімія“

**А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

Донецьк—1994



Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Донецькому державному технічному університеті.

Науковий керівник: доктор хімічних наук професор Приседський В. В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Сунцов М. В.; кандидат хімічних наук, доцент Кузнецов А. А.

Провідна установа: Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України.

Захист дисертації відбудеться 30 листопада 1994 р. о 15 годині на засіданні Спеціалізованої Ради К 068.06.02 при Донецькому державному університеті за адресою: 340055, м. Донецьк, вул. Щорса, 17а.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Донецького державного університету.

Автореферат розісланий 20 жовтня 1994 р.

Вчений секретар Спеціалізованої
Ради К 068. 06. 02

канд. хім. наук, доцент

Т. Т. ГОТЪМАНОВА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Відкриття ВТНП з температурою надпровідного переходу вищою температури кипіння рідкого азоту значно розширило можливі галузі практичного застосування цих матеріалів. Використання відносно дешевої "азотної" криогенної техніки дає можливість більш широкого застосування ВТНП в електронній техніці. Важливим напрямком дослідження високотемпературної надпровідності є вивчення фізико-хімічних властивостей ВТНП та їх взаємозв'язку з електрофізичними і магнітними властивостями. Дані подібних досліджень являються базовими як при розробці технології виробництва матеріалів, так і при фізичному моделюванні явища надпровідності оксидних ВТНП.

Мета роботи: Систематичне вивчення кисневої стехіометрії та її залежності від термодинамічних умов синтезу, валентного стану кисню та інших іонів, впливу кисневої стехіометрії на структуру та електрофізичні властивості $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ і твердих розчинів на їх основі.

Наукова новизна результатів, отриманих у дисертації, полягає у наступних положеннях, які виносяться на захист:

- вперше висунуто концепцію слабо зв'язаного кисню в оксидних ВТНП [2];

- побудовано один із перших варіантів повної Р-Т-Х фазової діаграми найбільш інтенсивно досліджуваного оксидного ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, яка вказує області зміни та точні умови одержання заданої кисневої стехіометрії [1];

- побудовано Р - Т - Х фазові діаграми $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

$\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ і $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$:

- систематично вивчено склад і стан кисню в системах твердих розчинів $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ і $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, що дало можливість виявити ефекти заміщення іона Y іоном значно більшого радіусу - La;

- на основі даних рентгенівської абсорбційної та фотоелектронної спектроскопії запропоновано модель розподілу валентного стану у купраті барів - ітрів [1,4];

- виявлено закономірності зміни структурних параметрів та електрофізичних властивостей ВТНП від вмісту кисню.

Теоретична і практична цінність роботи. Отримані результати складають фізико-хімічну основу для синтезу ВТНП із заданими складом і властивостями. Результати дослідження рівноважного вмісту кисню та його впливу на валентний стан міді і кисню, а також структуру і електрофізичні властивості є базовими при оптимізації технології виробництва матеріалів на основі ВТНП та виборі критеріїв пошуку нових класів ВТНП.

Апробація роботи та публікації. Матеріали роботи доклалися та обговорювались на VI Всесоюзній конференції молодих вчених і спеціалістів з фізичної хімії (м.Москва, 1990), на Міжнародній конференції з хімії твердого тіла (м.Одеса, 1990), на Всесоюзній нараді з високотемпературної надпровідності (м.Харків, 1991); і на I Міждержавній конференції з матеріалознавства високотемпературних надпровідників (м.Харків, 1993). Матеріали дисертації викладено в 7 публікаціях, у тому числі у 3 статтях.

Всі основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Інтер-

претація результатів та їх обговорення проведені автором під керівництвом проф. Приседського В.В..

Рентгеноелектронні дослідження проводили сумісно з групою науковців під керівництвом В.Д. Добровольського (ІПМ м. Київ). Вивчення електрофізичних властивостей ВТНІ частково проводили у ДонФТІ НАН України м. Донецьк.

Структура дисертації. Дисертація складається з вступу, аналітичного огляду літератури, експериментально-методичної частини, викладення та обговорення результатів, висновків та переліку літератури (115 найменувань). Дисертація викладена на 146 сторінках і вміщує 47 малюнків та 20 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО - МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

Характеристика вихідних препаратів та приготування зразків для досліджень. Для синтезу зразків використовували наступні матеріали реактивної кваліфікації: Y_2O_3 (марки ІТО-Лім.); $BaCO_3$ (ОСЧ 9-3); BaO_2 (ЧДА); $La(NO_3)_2$ (ЧДА); CuO (ЧДА); La_2O_3 (марки ЛаО-Л.); Bi_2O_3 (ЧДА); $SrCO_3$ (ОСЧ 7-2); $CaCO_3$ (ОСЧ 16-2.).

Приготування зразків ВТНІ складу $YBa_2Cu_3O_x$ і $La_3Ba_3Cu_6O_x$ проводили методом керамічного синтезу при температурі 850 - 930°C протягом 20 - 30 годин. У процесі синтезу робили помоли шихти через кожні 6-8 годин. Керамічні вироби (диски 15x4 і платівки 12x4x2 мм) спікали протягом 3 годин при $t = 940 - 950$ °C.

Синтез $LaBa_2Cu_3O_x$ проводили по наступній схемі: синтез при температурі 900 - 950°C на повітрі протягом 10 годин;

синтез при $t=960-970^{\circ}\text{C}$ в атмосфері азоту 40 годин; охолодження із швидкістю $\sim 100^{\circ}\text{C}$ за годину на повітрі.

Синтез $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ проводили при $t= 840 - 860^{\circ}\text{C}$ протягом 40- 50 годин.

Спектральний аналіз. Визначення примісного складу вихідної сировини проводили методом емісійного спектрографічного аналізу на дифракційному спектрографі ДЭС-8 з решіткою 600 штр/мм.

Рентгенофазовий аналіз. Рентгенодифракційні дослідження зразків ВТНП проводили на дифрактометрі ДРОН-3 на відфільтрованому $\text{Cu K}\alpha$ - випромінюванні.

Рентгеноелектронна спектроскопія. Рентгеноелектронні спектри отримані на приладі ЕС 2401 з $\text{Mg K}\alpha$ -випромінюванням. Похибка ви міру інтенсивності становила 2% .

Метод гетерогенних рівноваг. Вивчення рівноважного вмісту кисню в оксидних ВТНП на основі купратів Y-Ba ; La-Ba ; Y-La-Ba та Bi-Sr-Ca робили в інтервалі температур $200 - 1000^{\circ}\text{C}$ і $P_{\text{O}_2} = 10^{-10} - 10^{-5}$ Па методом гравіметрії. Методика гравіметричних досліджень полягала у безперервному вимірюванні маси досліджуваних зразків при дискретній зміні t (при $P_{\text{O}_2} = \text{const}$) або P_{O_2} (при $t = \text{const}$). Слідуюча зміна t або P_{O_2} проводилась після установаження постійного значення маси зразка при даних t і P_{O_2} . Рівноважне значення маси визначалося за відтворенням його значення при даних t і P_{O_2} .

Хімічні методи аналізу. Вміст Ba визначали методом гравіметричного аналізу, який ґрунтується на осадженні Ba у вигляді сульфату при $\text{pH} = 4,5-5$ із розчину, отриманого при розчиненні зразків ВТНП у HCl . Відносна похибка методу ста-

новила $\pm 0,12\%$.

Вміст ітрію визначали комплексонометричним методом при $\text{pH} = 5,5$ із ксиленовим рожевим після маскування міді унітіолом. Відносна похибка методу становила $\pm 0,12\%$.

Вміст міді та кисню встановлено методом окислювально-відновного титрування (іодометрія). Загальний вміст міді визначено іодометричним титруванням розчину, одержаного при розчиненні зразків ВТНІ у $0,7 \text{ M HCl}$ (мідь знаходиться у розчині у стані Cu^{2+}). Для визначення кількості Cu^{3+} (0^-) зразки розчиняли в HCl у присутності KI .

Статистична обробка результатів. Статистичну обробку результатів спостережень проводили за методом найменших квадратів. Розрахунок параметрів апроксимуючих функцій проводили на ЕОМ IBM PC/AT за методом Нельдера - Міда.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

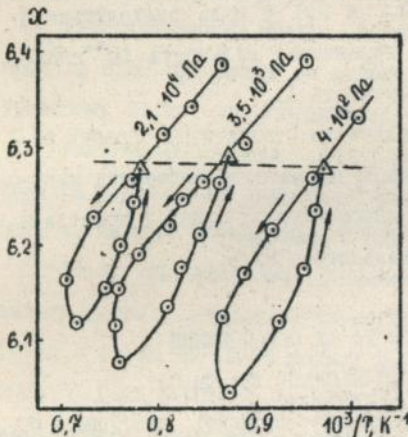
КИСНЕВА СТЕХІОМЕТРІЯ КУПРАТУ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Як основний метод дослідження кисневої стехіометрії $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ нарівні з методами хімічного аналізу і РФА застосовувався метод гравіметричного аналізу. На основі методу гравіметрії отримані залежності маси зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ як функції t і P_{O_2} у діапазоні температур $350 \leq t \leq 950^\circ\text{C}$ і $10^2 \leq P_{\text{O}_2} \leq 10^5 \text{ Па}$. Встановлена відсутність втрат Y , Ba і Cu протягом усього циклу досліджень і визначена область однозначної залежності маси у зазначеному діапазоні t і P_{O_2} .

Визначення абсолютного вмісту кисню проводили методом відновлення зразків у атмосфері водню при високих температурах, а також хімічним аналізом зразків, отриманих методом за-

гартування високотемпературних рівноваг.

На основі серії експериментів, у яких рееструвалася зміна маси зразків в атмосфері водню при зміні температури в діапазоні 200–950 °С, встановлено, що кількісне визначення кисню можливе при температурах 850–930 °С. За даними РФА відновлення $YBa_2Cu_3O_x$ проходить по наступному рівнянню реакції:
 $YBa_2Cu_3O_x + (x-3,5)H_2 \longrightarrow 1/2 Y_2O_3 + 2BaO + 3Cu + (x-3,5)H_2O$.
 Похибка визначення кисневого індексу дорівнює $\pm 0,005$.



Визначення низькокисневої межі області існування $YBa_2Cu_3O_x$. Гравіметричні дослідження дозволили визначити з достатньо високою точністю положення меж однофазного поля на діаграмі стану. Суть такого застосування гравіметричного методу грунтується на визначенні по-

Мал.1. Ізобарні залежності зміни положення вузлових точок на вмісту кисню у $YBa_2Cu_3O_x$ від температур. Пунктиром показано положення низькокисневої межі.

P_{O_2} . Наявність гістерезису в області межі однофазного поля обумовлена тим, що для розпаду фази при переході з однофазної області у багатofазну потрібно деяке термодинамічне пересичення зв'язане з енергетичним бар'єром процесів утворення зародків нових фаз. Ізобара (ізотерма) при цьому являються безперервним продов-

женням кривих в однофазній області. При зворотному рухові утворення нових фаз не відбувається, і, отже, петля гістерезису замикається у точці, що відповідає рівноважному положенню фазової межі (мал.1).

Вплив кисневої стехіометрії на параметри елементарної ячейки $YBa_2Cu_3O_x$ досліджували на зразках, отриманих методом загартування високотемпературних рівноваг і з використанням високотемпературної рентгенівської зйомки.

Визначено, що зростання вмісту кисню у $YBa_2Cu_3O_x$ приводить до переходу тетрагональної фази у ромбічну при різних значеннях x в залежності від P_{O_2} . Так, при $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па перехід відбувається при $x = 6,65$; $P_{O_2} = 4 \cdot 10^3$ Па - $x = 6,60$; $P_{O_2} = 1,5 \cdot 10^2$ Па - $x = 6,51$. Для ромбічної фази можна виділити дві області: $a \neq b \neq c/3$ (при $x < 6,8$) і $a \neq b = c/3$ (при $x > 6,9$).

Для інтерпретації результатів дослідження кисневої стехіометрії $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ нами було розглянуто статистико-термодинамічну модель, що враховує взаємодію атомів кисню і зміну конфігураційної ентропії при упорядкуванні атомів кисню у базисній площині. В результаті для зміни енергії Гіббса було отримано співвідношення:

$$\Delta G = \Delta G_0(t) + Z \cdot \Delta G_1(t) + (C^2 - X_o^2) \cdot E_{a,b}(t) - t \cdot \Delta S_{conf}, \quad (1)$$

де ΔG_0 - стандартна зміна енергії Гіббса, $Z \cdot \Delta G_1(t)$ - зміна енергії Гіббса при анігіляції вакансій у базисній площині, $E_{a,b}$ - енергія взаємодії атомів кисню у базисній площині, ΔS_{conf} - зміна конфігураційної ентропії, $C = Z/2$, $X_o = C - Y_a$ - параметр порядку (Y_a - заселеність кисневих позицій вздовж осі a). Після диференціювання (1) по параметру порядку, знайдено рівняння для апроксимації умов переходу тетрагональної фази

в орторомбічну:

$$T_{T-O} = E_{a,b} \cdot X_o \cdot (1 - X_o), \quad (2)$$

де T_{T-O} - температура переходу тетрагональної фази в орторомбічну.

Для парціальної ентальпії кисню одержано співвідношення:

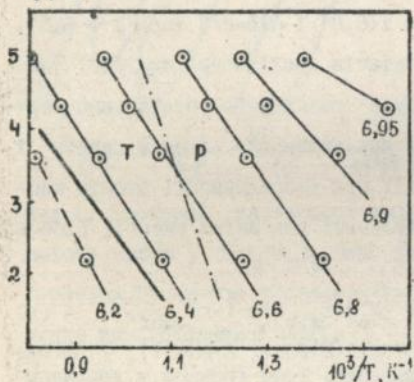
$$\bar{\Delta H}_o = \Delta H_1 + 2 \cdot E_1 \cdot (C - K \cdot X_o),$$

$$K = \left\{ X_1 \cdot X_o \cdot E_{a,b} - X_o \cdot T \cdot (1 - 2 \cdot C) / 2 \right\} / \left\{ X_1 \cdot E_{a,b} - T \cdot (C - C^2 - X_o^2) \right\}, \quad (3)$$

де $\Delta H_1 = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 \cdot T^2$ ($A_1 = -84,0241$; $A_2 = -0,1218$; $A_3 = 8,8076 \cdot 10^{-5}$); $X_1 = (C + X_o) \cdot (C - X_o) \cdot (1 - C + X_o) \cdot (1 - C - X_o)$; $E_1 = 54,2565$; $E_{a,b} = 3019,9$.

Розглянута статистико-термодинамічна модель $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ дозволяє адекватно описувати результати дослідження умов переходу

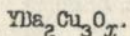
$\lg p_{O_2}$ (Па)



тетрагональної фази в орторомбічну та залежність парціальної ентальпії кисню від його вмісту.

P_{O_2} - T фазова діаграма $YBa_2Cu_3O_x$. Результати термогравіметричних досліджень були узагальнені ними у вигляді P_{O_2} - t фазової діаграми (мал. 2.). Рівноважний вміст кисню досліджено в ін-

Мал. 2. P_{O_2} - t фазова діаграма тервалі температур 350 - 950°C 1 парціального



тиску кисню $10 - 10^5$ Па.

Приведена діаграма включає низькокисневу межу області існування $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ і область метастабільного стану. В метастабільному стані можна отримати зразки купрату барію-ітрію з вмістом кисню до $x \approx 6,1$. Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ визначено також області існування тетрагональної і ромбічної фаз.

Стан кисню у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ досліджували методами хімічного аналізу, рентгенівської абсорбційної і фотоелектронної спектроскопії. Хімічний аналіз серії зразків з різним вмістом кисню, які були приготовані методом загартування, показав, що розчинення $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ у розбавленій HCl супроводжується утворенням молекулярного кисню. Як показав хімічний аналіз, при розчиненні зразків у вільному стані виділяється лише частина від загальної кількості кисню. Причому кількість O_2 , що виділяється, корелює із загальним вмістом кисню в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Таким чином, у купраті барію-ітрію існують, як мінімум, дві форми кисню. Різниця між загальним вмістом кисню і кількістю кисню, що виділяється у вигляді O_2 , постійна і дорівнює $\approx 6,0$. "Постійна частина кисню" відповідає стану, характерному для звичайних оксидів (O^{2-}) і переходить в розчин у вигляді H_2O .

Парціальна ентальпія (табл.1) кисню була розрахована по формулі:

$$\bar{\Delta H}_{\text{O}} = R/2 (d \ln(P_{\text{O}_2})/d(1/T))$$

Знайдені значення парціальної ентальпії кисню свідчать про дуже низьку енергію зв'язку кисню в купраті барію-ітрію (для порівняння у CuO $-\bar{\Delta H}_{\text{O}} = 1500$ кДж/моль, а у Cu_2O 230 кДж/моль) і по абсолютній величині лише у декілька разів перевищують характерні енергії адсорбції газів на поверхні твердих тіл.

Парціальна ентальпія кисню $YBa_2Cu_3O_x$

x	$-\Delta H_o, \text{кДж/моль}$	x	$-\Delta H_o, \text{кДж/моль}$
6,30	$109,0 \pm 3,3$	6,65	$91,1 \pm 0,6$
6,35	$103,6 \pm 3,4$	6,70	$92,3 \pm 1,2$
6,40	$98,5 \pm 2,3$	6,75	$91,7 \pm 1,7$
6,45	$97,3 \pm 0,8$	6,80	$90,0 \pm 1,5$
6,50	$94,9 \pm 0,3$	6,85	$81,0 \pm 1,4$
6,55	$91,4 \pm 0,4$	6,90	$65,4 \pm 2,9$
6,60	$95,5 \pm 1,8$	-	-

Зарядовий стан іонів у $YBa_2Cu_3O_x$ досліджували методами рентгенівської абсорбційної та фотоелектронної спектроскопії.

У К - спектрах поглинання міді, одержаних для зразків $YBa_2Cu_3O_x$ з різним вмістом кисню, спостерігається систематичне зміщення края поглинання в сторону менших енергій при зменшенні вмісту кисню. Це свідчить про зниження ступеню окислення Cu при зменшенні x . Згідно з отриманими даними найбільш вірогідними станами Cu і O будуть конфігурації $Cu\ 3d^9\ 4s\ 2p^5\ (Cu^{2+}O^-)$ і $Cu\ 3d^{10}\ 4s\ 2p^5\ (Cu^+O^-)$, що виникають внаслідок переносу заряду від міді до ліганду.

Локалізація дірки на атомі кисню чітко спостерігається на фотоелектронних спектрах O 1s, які складаються з двох піків з максимумами при 529 еВ (O^{2-}) і 531 еВ (O^-). Інтенсивність піка O^{2-} достатньо велика як при $x > 6,5$, так і при $x < 6,5$. Таким чином, присутність O^{2-} не зв'язана з стехіомет-

рією купрату барів-ітрію і характерна для всього інтервалу зміни x . Можливо, що при $x < 6,5$ реалізується стан $\text{Cu } 3d^{10} 0 2p^5 (\text{Cu}^+ \text{O}^-)$. Вміст O^- корелює з кількістю слабо зв'язаного кисню у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 1, отже, визначає зміну кисневої стехіометрії.

У спектрах $2p_{3/2}$ міді спостерігається закономірне хімічне зміщення, що відповідає зниженню середньої електронної густини на атомах міді з ростом x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Зіставлення з еталонами (Cu і CuO) показує, що середній ступінь окислення міді у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ менший ніж $+2$.

Таким чином, на основі даних хімічного аналізу, розрахунку парціальної ентальпії кисню і спектроскопічних досліджень можна зробити висновок, що у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ існують, як мінімум, дві форми кисню, які характеризуються різною енергією зв'язку з решіткою і відрізняються валентним станом. Очевидно, що кисневу стехіометрію визначає слабо зв'язаний кисень.

Вплив кисневої стехіометрії на електрофізичні і магнітні властивості вивчали на зразках, які були одержані методом загартування високотемпературних рівноваг [2]. Температури початку T_0^{on} і середини T_0^{m} надпровідного переходу швидко зростають при збільшенні вмісту слабо зв'язаного кисню. У тетрагональній області ($6,3 \leq x \leq 6,6$) спостерігається перехід у надпровідний стан при низьких температурах (< 15 К). При переході у ромбічну фазу температура переходу різко зростає і досягає 90–92 К при $x=6,98$. Співставлення залежностей T_0^{on} і T_0^{m} від x показує, що при зменшенні вмісту кисню разом з різким зменшенням T_0 відбувається помітне "розмивання" області надпровідного переходу. Залежність діаманітного

відгуку (L_{123} / L_{Pb}) від вмісту кисню має немонотонний характер. В області 0-Т переходу $x \approx 6,5-6,6$ спостерігається плато, яке відповідає 20 - 25% вмісту надпровідної фази.

ЛАНТАНОВІ ОКСИДНИ ВТНП СТРУКТУРНОГО СІМЕЙСТВА "123"

Киснева стехіометрія $LaBa_2Cu_3O_x$

Дослідження кисневої стехіометрії $LaBa_2Cu_3O_x$ проведені в області температур 200-950 °С і P_{O_2} 10^2-10^5 Па. Встановлено, що помітна зміна вмісту кисню у купраті La-Ba(123) відбувається при температурах вищих 250°С. Інтенсивне зменшення вмісту кисню починається при зростанні температури над 350-450°С. Як і у випадку фази Y-123 ($YBa_2Cu_3O_x$), зниження температури приводить до насичення кривих розчинності кисню у діапазоні 250-400 °С. Максимальний вміст кисню у $LaBa_2Cu_3O_x$ відповідає значенню $x_{max} = 6,980 \pm 4 \cdot 10^{-3}$.

Із нахилу ізоконцентрат на $P_{O_2}-t$ фазовій діаграмі була розрахована парціальна ентальпія кисню (табл.2). Загальний

Таблиця 2

Парціальна ентальпія кисню у $LaBa_2Cu_3O_x$

x	$-\bar{\Delta}H_o$, кДж/моль	x	$-\bar{\Delta}H_o$, кДж/моль
6,50	119,3 ± 2,4	6,75	85,9 ± 2,0
6,55	102,5 ± 1,9	6,80	86,1 ± 3,6
6,60	95,7 ± 3,7	6,85	77,6 ± 4,6
6,65	94,0 ± 3,8	6,90	51,9 ± 4,5
6,70	86,9 ± 4,2	6,95	34,2 ± 4,5

характер зміни $\bar{\Delta}H_o$ відповідає зниженню $-\bar{\Delta}H_o$ при зменшенні

вмісту кисню у La-123. Зменшення x в $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ від 6,5 до 6,7 супроводжується зменшенням $\bar{\Delta H}_0$ від 119 до 87 кДж/моль. В інтервалі значень x 6,7-6,8 спостерігається плато, яке відповідає 87 кДж/моль. Подальше підвищення вмісту кисню приводить до різкого зниження $\bar{\Delta H}_0$ до 34 кДж/моль. Як видно, характер зміни $\bar{\Delta H}_0$ від x для La-123 є аналогічним залежності $\bar{\Delta H}_0 = F(x)$ для Y-123. Низькі значення $\bar{\Delta H}_0$ для всього інтервалу зміни x свідчать про присутність у $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ слабо зв'язаного кисню.

Для $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ за даними РФА зразків, які були отримані методом загартування, перехід тетрагональної фази в орторомбічну відбувається при $x \approx 6,8$ ($t = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па). У випадку купрату Y-Ba перехід відбувається при нижчому значенні x ($x \approx 6,6$, $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па). Розрахунок енергії взаємодії атомів кисню у базисній площині для $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рівняння 2) дає значення $E_{a,b} \cdot R \approx 17$ кДж/моль, що дещо нижче, ніж для купрату барію-ітрію ($E_{a,b} \cdot R \approx 25$ кДж/моль). Зниження енергії взаємодії атомів кисню у базисній площині приводить, відповідно, до розширення області існування тетрагональної фази і зміщенню 0-T переходу в область більш низьких температур.

Киснева стехіометрія $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$

Результати досліджень кисневої стехіометрії $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ в області температур 300-950 °C і парціального тиску кисню $10^2 - 10^5$ Па узагальнені у вигляді $P_{\text{O}_2} - t$ фазової діаграми. Згідно з одержаними даними область зміни вмісту кисню $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ помітно менша ніж у випадку La-123 і Y-123. Вміст кисню в La-336 змінюється у межах від 13,80 до 14,55.

На відміну від La-123 і Y-123, для La-336 спостеріга-

ється монотонне зменшення $-\Delta\bar{H}_0$ при зростанні вмісту кисню. У той же час величина парціальної ентальпії кисню, як і у випадках $YBa_2Cu_3O_x$ і $LaBa_2Cu_3O_x$, вказує на присутність слабо зв'язаного кисню ($-\Delta\bar{H}_0 = 116,5$ кДж/моль при $x=13,85$ і $-\Delta\bar{H}_0 = 65,5$ кДж/моль при $x=14,45$).

Вивчення впливу кисневої стехіометрії на параметри кристалічної решітки $La_3Ba_3Cu_6O_x$ проводили на зразках, які були отримані методом загартування від різних температур на повітрі. В інтервалі зміни x від 13,72 до 14,55 $La_3Ba_3Cu_6O_x$ має тетрагональну структуру, для якої $a \approx c/3$. В указаній області зміни x фазові переходи не спостерігаються.

Вивчення електрофізичних властивостей $LaBa_2Cu_3O_x$ і $La_3Ba_3Cu_6O_x$ проводили для максимально окислених зразків. У випадку $LaBa_2Cu_3O_x$ на Тс значно впливають умови синтезу. Так зразки, оброблені при 930–1000 °С на повітрі протягом 70 годин, не проявляють надпровідних властивостей при температурах вищих 77 К. Склад таких зразків по даним РФА і хімічного аналізу відповідає співвідношенню: $0,3 BaCuO_2 + La_{1,1}Ba_{1,9}Cu_3O_{7,07}$. Збільшення часу обробки зразків при вказаних умовах не приводить до помітної зміни складу і властивостей. Оптимальні умови синтезу цієї сполуки відповідають $t = 950 - 980^\circ\text{C}$ і $P_{O_2} \approx 1 \cdot 10^2$ Па с послідовним окисленням при $t=350-450$ °С протягом 5–8 годин на повітрі. Отримані таким чином зразки $LaBa_2Cu_3O_x$ ($x \approx 0,98$) мали температуру надпровідного переходу 87–90 К. Для $La_3Ba_3Cu_6O_x$ надпровідні властивості при температурах вищих 77 К не знайдено.

Система $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($Y = 1; 0,25; 0,50; 0,75$ і 0). Згідно з отриманими даними, склад максимально окислених

зразків практично не залежить від вмісту лантану і відповідає значенню $x_{\max} \approx 6,98$. У значно більшій мірі змінюється характер залежності вмісту кисню від температури при зміні вмісту La у купратах барію - ітрію - лантану. Так, при зростанні вмісту La спостерігається більш слабка залежність x від t . В області температур 700-950 °C вміст кисню у зразках більш багатих лантаном вищий. При зниженні температури за 650-600°C вміст кисню вищий у зразках багатших ітрієм. Як показав розрахунок $\Delta\bar{H}_0$, загальний характер залежності $\Delta\bar{H}_0$ від x є ідентичним для всіх сполук $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$. При $x \geq 6,6$ величина $-\Delta\bar{H}_0$ дуже слабо залежить від вмісту La у $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ (довірчі інтервали $\Delta\bar{H}_0$ близьких за складом фаз перекриваються). При зменшенні вмісту кисню нижче 6,6 $-\Delta\bar{H}_0$ вища для зразків збагачених La.

Для твердих розчинів $Y_{1-y}La_yBa_3Cu_6O_x$ ($Y=0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) було проведено вивчення впливу вмісту La на параметри кристалічної решітки при максимальному окисленні зразків ($x=6,98 \pm 0,02$). Згідно з отриманими даними, всі досліджені сполуки мали ромбічну структуру. Зростання вмісту Y у $Y_{1-y}La_yBa_3Cu_6O_x$ приводить до зростання відношення b/a і зменшення параметрів a і b та об'єму елементарної ячейки.

КИСНЕВА СТЕХІОМЕТРІЯ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$.

Вивчення кисневої стехіометрії $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (фаза 2212) проводили у діапазоні температур 200-860 °C і P_{O_2} $2 \cdot 10^2 - 2,1 \cdot 10^4$ Па. Дані показують, що ширина області гомогенності фази 2212 значно менша, ніж у випадку $YBa_2Cu_3O_x$. Вміст кисню у $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ змінюється від $x=8,16$ до $x=8,22$. Для області однозначної залежності маси зразків від t і P_{O_2} нами

була побудована Po_2-t фазова діаграма і проведені розрахунки парціальної ентальпії кисню, яка монотонно зменшується від 120 кДж/моль ($x=8,16$) до 73 кДж/моль ($x=8,22$). Слід підкреслити, що абсолютна величина парціальної ентальпії кисню для фази 2212 і фаз, які мають структуру, подібну до Y-123, вказує на присутність слабо зв'язаного кисню. Можливо, що порівняно низькі значення енергії зв'язку кисню є загальною властивістю надпровідних купратів.

ВИСНОВКИ

1. Побудована Po_2-t фазова діаграма купрату барію-іттрію, яка включає низькоокиснену межу області існування $YBa_2Cu_3O_x$ та області існування тетрагональної і ромбічної фаз. Виявлено закономірності зміни параметрів елементарної ячейки $YBa_2Cu_3O_x$ залежно від вмісту кисню.

2. На підставі розрахунків парціальної ентальпії кисню, даних хімічного аналізу загартованих зразків і рентгенівської абсорбційної і фотоелектронної спектроскопії встановлено, що у $YBa_2Cu_3O_x$ існують дві форми кисню, що відрізняються енергією зв'язку і валентним станом. Дані фотоелектронної спектроскопії свідчать про локалізацію дірки на атомах кисню, який визначає кисневу стехіометрію $YBa_2Cu_3O_x$.

3. Вперше проведені дослідження кисневої стехіометрії купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ і $La_3Ba_3Cu_6O_x$ у діапазоні температур 200 - 960 °C і $Po_2 = 5 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5$ Па. Встановлено, що вміст кисню в $LaBa_2Cu_3O_x$ змінюється в межах $6,4 \leq x \leq 6,93$, що свідчить про зменшення області існування $RBa_2Cu_3O_x$ (R = РЗЕ) при введенні РЗЕ з більшим іонним радіусом. Киснева стехіометрія $La_3Ba_3Cu_6O_x$ змінюється у межах від $\sim 13,8$ до

14,55. Визначено залежність параметрів елементарної ячейки $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ від вмісту кисню. Виявлено, що у інтервалі зміни x від ~13,8 до 14,55 $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ має тетрагональну структуру, для якої $a \approx c/3$.

4. Вперше проведено дослідження кисневої стехіометрії фази $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Встановлено, що область гомогенності фази 2212 значно менша ніж у випадку купрату барію - ітрію 1 лежить для вивченого інтервалу t і Po_2 у межах $8,16 \leq x \leq 8,22$. Побудовано Po_2 - t фазову діаграму і проведено розрахунки парціальної ентальпії кисню. Як і у випадку фаз структурного типу 123 у $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ знайдено існування слабо зв'язаного кисню. Можливо, що порівняно низька енергія зв'язку кисню, який визначає кисневу нестехіометрію, є загальною властивістю купратних надпровідників, що мають перовскітоподібну структуру.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО У РОБОТАХ:

1. Po_2 - T фазова діаграма куприту барію - ітрію $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ / В.В. Приседський, Е.М. Ройзенблат, І.О. Удодов і др. // Доп. АН УРСР. сер.Б.- 1988.- № 3.- С.59-62.
2. Слабо связанный кислород и сверхпроводимость в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / В.В. Приседский, П.Н. Михеенко, ..., И.А. Удодов и др. // Физ. низких температур.- 1989.- Т.15, №1.- С.8-16.
3. Кислородная нестехиометрия сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / В.В. Приседский, И.А. Удодов, Л.Г. Гусакова и др. // Сб.: Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов (труды I Всес. совещ.) М.: Наука, 1989.- с.61-62.
4. Рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры

- сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода / В.Д. Добровольский, В.В. Приседский, ..., И.А. Удодов и др. // *Металлофизика.*—1989.—Т.11, №3.— С.124-126.
5. Моделирование газотермических режимов обжига оксидных материалов / В.В. Приседский, И.Д. Ожерельев, И.А. Удодов и др. // *Сб. Химия и технология материалов для электронной техники.* М.: НИИЭТХИМ, 1990.— С.104-109.
6. Удодов И.А. Содержание кислорода и валентное состояние ионов в оксидных ВТСП: $YBa_2Cu_3O_y$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$.— Тез. докл. IV Всес. конф. молодых ученых и специалистов по физ. химии, Москва, 1990.— Т.3.—С.180-181.
7. Кислородная стехиометрия и свойства $LaBa_2Cu_3O_x$ / И.А. Удодов, В.В. Приседский, О.В. Зинченко и др. // Тез. докл. III Всес. совещ. по высокотемпературной сверхпроводимости, Харьков, 1991.— Т.4, ч.1.— С. 21.

Udodov I.A. Content and State of Oxygen in Oxide High-Temperature Superconductors (Manuscript).

Dissertation presented to gain degree of Candidate of Chemical Sciences, Specialty 02.00.01 - Inorganic chemistry, Donetsk State University, Donetsk, 1994.

By means of gravimetry the equilibrium content of oxygen is determined in $YBa_2Cu_3O_x$, $LaBa_2Cu_3O_x$, $La_3Ba_3Cu_6O_x$, $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ in ranges $200 \leq t \leq 950^\circ\text{C}$ and $10^2 \leq P_{O_2} \leq 10^5$ Pa. P_{O_2} - t phase diagrams are constructed and partial enthalpies of oxygen are calculated. Using developed statistical-thermodynamic model the relations approximating the conditions for orthorhombic-tetragonal phase transition

and the dependence of oxygen partial enthalpy on oxygen content in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ are obtained.

On the ground of a complex of physico-chemical methods it is established that studied oxide superconductors content several forms of oxygen varying in bond energy and valent state. The data of photoelectron spectroscopy give evidence on hole localisation on oxygen atoms that determine nonstoichiometry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

The influences of oxygen stoichiometry on elementary cell parameters and on electrophysical properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and solid solutions on their base are studied.

Удодов И.А. Содержание и состояние кислорода в оксидных высокотемпературных сверхпроводниках (на правах рукописи). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - "Неорганическая химия", Донецкий государственный университет, Донецк, 1994.

Гравиметрическим методом определено равновесное содержание кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$, $\text{Y}_{1-y}\text{La}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ в диапазоне $200 \leq t \leq 950^\circ\text{C}$ и $10^2 \leq P_{\text{O}_2} \leq 10^5$ Па. Построены P_{O_2} - t фазовые диаграммы и проведен расчет парциальной энтальпии кислорода. С помощью статистико-термодинамической модели получены соотношения, аппроксимирующие условия перехода ромбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в тетрагональную и зависимость парциальной энтальпии кислорода от содержания кислорода.

На основании комплекса физико-химических методов уста-

новлено, что изученные оксидные сверхпроводники содержат несколько форм кислорода, отличающихся энергией связи и валентным состоянием. Данные фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о локализации дырки на атомах кислорода, определяющих нестехиометрию $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Исследовано влияние кислородной стехиометрии на параметры элементарной ячейки и электрофизические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и твердых растворов на их основе.

Ключові слова:

Високотемпературні надпровідники, киснева стехіометрія, Po_2 - t фазові діаграми, парціальна ентальпія кисню, валентний стан кисню.

Підп. ло друку 03.10.94. Формат 60×84^{1/16}. Папір друк. № 2.
Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 1,16 Умовн. фарб.-відб. 1,39.
Облїк.-вид. арк. 1,0. Тираж 100 прим.
Донецький державний технічний університет.
340500, м. Донецьк, вул. Артема, 58

Друк. „Новий мир“, 340050, м. Донецьк, вул. Артема, 96.

156090

AB 31.086
AB 31.086