

**Міністерство освіти України
Донецький державний університет**

На правах рукопису

УДК 538.945.539.537.312.62.

Жихарєв Ігор Васильович

**Упорядкування нестехіометричного кисню в
складних оксидах із вмістом міді.**

01.04.07.- фізика твердого тіла

**Автореферат
дисертації на одержання вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Донецьк - 1997

Дб. 38.122

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00750933 (R)

Дисертація є рукописом.

Роботу виконано у Донецькому фізико-технічному інституті НАН України ім.О.О.Галкіна

Наукові керівники

доктор фізико-математичних наук
професор **Б.Я.Сухаревський**
кандидат фізико-математичних наук,
ст. н. с. **Є.О.Цибульський**

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор **О.Г.Милославський**,
доктор фізико-математичних наук,
ст. н. с. **В.І.Каменєв**

Провідна організація

Науково-дослідницький інститут
реактивів та хімічно чистих матеріалів
для електронної техніки
м.Донецьк

Захист відбудеться "30" червня 1997 р. о 14 годині
на засіданні спеціалізованої ради К 06.06.03.
при Донецькому державному університеті
(340055, Донецьк, вул. Університетська, 24, корп. 4, ауд. 322).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці
Донецького державного університету.
Автореферат розіслано "29" травня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат фізико-математичних наук

О.Є.Зюбанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Основні задачі та актуальність теми. Матеріали, що одержані з оксидів лужноземельних металів та міді, надпровідні при відносно високих (у порівнянні з традиційними надпровідниками) температурах, мають найважливіше значення для багатьох технічних застосувань.

Найбільш придатним для розуміння природи походження фізичних процесів у нормальному та надпровідному стані є $YBa_2Cu_3O_x$ оксид. Елементарна ячейка цієї сполуки містить дві кристалографічно різні позиції міді: Cu(1) та Cu(2). Cu(1) приймає участь у створенні мідь-кисневих ланцюжків, які "постачають" носіїв заряду у площині CuO_2 . Ці площини, як і передбачалося, визначають появу надпровідного стану. В площинах CuO_2 мідь знаходиться у позиції Cu(2). Процеси втрати та вбирання кисню зразками $YBa_2Cu_3O_x$, а також перерозподіл кисню і вакансій у базисній площині елементарної ячейки цієї сполуки, так само як і створення упорядкованих метастабільних станів, помітно проявляється на геометричних характеристиках ґрат та електропровідності в нормальному стані. Разом з тим ці процеси впливають на концентрацію носіїв заряду, яка і визначає основні надпровідні параметри. Саме тому вивчення нормального стану ВТНП дуже важливе і для розуміння природи надпровідного стану у цих речовинах.

Вплив умов і кінетики синтезу, вивчення поведінки надстехіометричного кисню, процеси його упорядкування та розупорядкування - все це й визначає актуальність поставлених задач дисертації як у пізнавальному, так і прикладному аспектах.

Основна мета даної роботи: Вивчення фазових перетворень у складних оксидах із вмістом міді, включаючи процеси синтезу, зміну вмісту кисню, упорядкування у системі кисень-вакансія.

На початковому етапі методом високотемпературної рентгенівської дифракції досліджувалися процеси синтезу ВТНП оксиду Y-Ba-Cu-O, спостерігалося проходження хімічних реакцій в процесі синтезу з використанням різних вихідних матеріалів.

Безпосередньо у високотемпературній рентгенівській камері також проводилися дослідження кінетики синтезу кераміки із вмістом

Ві при різних температурах і визначення енергії активації цього процесу.

Резистивним методом і методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу досліджувалася кореляція між упорядкуванням кисню, зумовленим різними термообробками, і поведінкою носіїв заряду у нормальному стані в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ оксиді.

Наукова і практична цінність результатів полягає в тому, що одержані дані відносно умов проходження синтезу ВТНП, його кінетики, процесах упорядкування та розупорядкування кисню виникненням надструктур, дозволяють контролювати одержання однофазних сполук з наперед відомим вмістом кисню і визначеними надпровідними характеристиками.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Методом "in situ" досліджено синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Встановлено умови (різні вихідні суміші, температурний режим, парціальний тиск кисню, тривалість синтезу) одержання однофазних зразків. Визначено температури ортогонально-тетрагонального фазового переходу (ФП), а також оптимальну температуру синтезу -920°C .

2. Методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що "проростання" фази $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ з $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ суттєво залежить від температури синтезу і додавання кисню свинцю. Вивчено кінетику цього процесу та визначено його енергію активації дифузії Ba, Cu та O у решітці Y_2BaCuO_5 .

3. Метод визначення кисневого індексу в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, який засновано на чутливому до концентрації кисню співвідношенню параметрів решітки c/3-b. Проведене порівняння результатів, одержаних цим методом, з результатами хімічного аналізу показало збіг величин кисневого індексу в зразку - в межах похибки.

4. Варіюванням концентрації кисню, при нагріванні $200-450^\circ\text{C}$, сформовано упорядковані структури в керамічних зразках. Запропоновано моделі структур дефектів і упорядкованих фаз. Перелік упорядкованих фаз, що експериментально знайдені і відповідають запропонованій моделі, співпадає.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на Всесоюзній нараді "Дифракційні методи в хімії (Суздаль, 1988 р.), Міжнародній конференції з фізики перехідних

металів (Київ, 1988 р.), V Всесоюзній нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Владивосток, 1989р.), 1 Міждержавній конференції з матеріалознавства ВТНП (Харків, 1993р.), Українсько-французькому симпозіумі "Конденсований стан речовини в науці та виробництві" (Львів, 1993р.), VII Міжнародному семінарі "Фізика магнітних явищ" (Донецьк, 1994 р.)

Наукова достовірність - обумовленість результатів. Наукова достовірність результатів забезпечується використанням сучасних експериментальних методик, апробацією результатів на 11 конференціях. Одержані в дисертації результати не суперечать результатам інших авторів, що досліджували ці самі металооксиди іншими методиками.

Особистий внесок автора. Особистий внесок автора полягає в аналітичному вивченні наявних літературних даних щодо проблематики роботи та участі у виробі цілей та задач дослідження, проведенні та обробці результатів експериментів, творчому обговорюванні результатів та моделей, запропонованих керівниками. Приймав участь у підготовці до друку майже усіх публікацій.

Публікації: за матеріалами дисертації опубліковано 6 статей, 2 препринта та 12 доповідей, перелік яких подано в кінці реферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, трьох глав та переліку цитованої літератури. Повний об'єм складас 112 сторінок, в тому числі 29 малюнків, 2 таблиці; перелік літератури складас 105 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

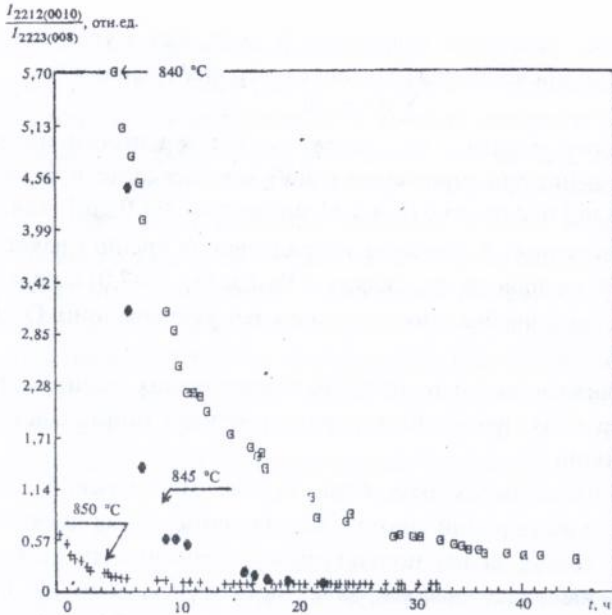
У вступі обгрунтовані мета та задачі дисертації, їх актуальність і значення. Коротко описані структура і зміст роботи, сформульовані основні положення, що виносяться на захист.

На початку кожної глави приведений літературний огляд проблем, що вивчаються.

Перша глава. Рентгенографічні дослідження синтезу та процесів формування металооксидів типу $YBa_2Cu_3O_x$.

Найбільш поширеним способом одержання $YBa_2Cu_3O_x$ є керамічний. Він заснований на твердофазному синтезі компонентів. Gadalla і Hegg [1] припустили, що процес формування $YBa_2Cu_3O_x$ із $BaCO_3$, Y_2O_3 і CuO складається з трьох послідовних реакцій. В [2] були докладно досліджені процеси синтезу з керамічної технології і підтверджені припущення, що саме $BaCuO_2$, а не $BaCO_3$ повинен розглядатися як джерело Ba для остаточної сполуки. Задачею було вивчення процесів синтезу $YBa_2Cu_3O_x$ "in situ" методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу. Під час прямого експерименту була підтверджена трьохступенева схема синтезу і виявлено, що спосіб одержання вихідної суміші не впливає на послідовність реакцій синтезу. Встановлено, що понад $900^\circ K$ сполука 1:2:3 має тетрагональну структуру. Повільне охолодження (1 К/хв.) призводить до утворення низькотемпературної фази ($a \neq b = c/3$). Загартування в струмені повітря зафіксує не високотемпературну (тетрагональну), а проміжну фазу. Решітка проміжної фази орторомбічна, але для її параметрів маємо $a \neq b = c/3$. Визначено оптимальну температуру синтезу $YBa_2Cu_3O_x$ - $920^\circ C$. Виявлено, що в $YBa_2Cu_3O_x$ різниця параметрів $c/3 - b$ чутлива до концентрації кисню, що дозволило розробити метод визначення кисневого індексу із співвідношення параметрів решітки; проведено порівняння одержаних результатів з даними хімічного аналізу для поданих зразків.

Друга глава. Рентгенівські дослідження кінетики синтезу $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$. В [3] був досліджений процес синтезу $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_x$ методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу із суміші, виготовленої за керамічною технологією. В [4] був досліджений вплив ступеневого додавання в процесі синтезу кераміки $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ на формування структури. В уже згадуваній роботі [2] були проведені спостереження за кінетикою синтезу $YBa_2Cu_3O_x$ та визначена енергія активації тривимірної дифузії при утворенні 1:2:3 із Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ і CuO . Задачею було спостереження за кінетикою процесу "проростання" кераміки (2223) із вмістом Bi з (2212) - при трьох різних температурах синтезу. Суттєвим моментом в методиці одержання однофазного зразка є додавання окису свинцю [3-5]. На мал.1 зведена залежність відносної зміни інтегральної інтенсивності піків (0010) фази 2212 та (008) фази 2223 для всіх температур термо-



Мал.1 Залежність відносною зміни інтегральної інтенсивності піків (0010) фази 2212 та (008) фази 2223.

обробки, за якими можна робити висновок щодо кількісного співвідношення цих фаз в процесі синтезу. Під час експерименту виявлено, що зміна об'єму зразка відбувається при рівності інтегральної інтенсивності обраних рентгенівських рефлексів фази, що зникає, та фази, що з'являється. Визначена енергія активації цього процесу.

Третя глава. Ця глава присвячена дослідженню властивостей надпровідного та нормального станів ВТНП металооксидів і процесів упорядкування атомів кисню та кисневих вакансій. Виявлені Ba_2^+ аномалії у поведінці параметрів решітки [6] зв'язані з різною заселеністю позицій атомами надстехіометричного кисню. У подальшому, в залежності від термічної обробки, виявлені упорядковані структури з мультипліцированим періодом уздовж осі a [7].

Авторами [8] була виявлена структура елементарної ячейки $YBa_2Cu_3O_x$; $x=6.5$. Також було відзначено [9], що в основі сполук типу 1-2-3 полягає іонно-ковалентний кістяк $R^{3+}Ba_2^+Cu_2^+Cu^{1+}O_8^{2-}$. Розставлені тут заряди доречні лише в межах суто іонного зв'язку. В іонно-

ковалентній сполучі розумною уявляється їх сума, яка з урахуванням носіїв заряду n повинна відповідати умові електронейтральності:

$$\sum Z + n_0 = 0 \quad (1)$$

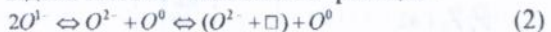
Заряди "іонів" цього кістяка не залежать від кисневого індексу, таким чином, всі зміни при варіюванні x відбуваються лише в базисній площині SuO_{δ} . В цій площині δ ($\delta = x-6$) змінюється від 0 до 1, так, що при проміжних значеннях δ можливе упорядкування кисню і вакансій. В роботах [7] і [10] визначено, що складу $YBa_2Cu_3O_x$ ($x=7.0$) відповідає подвоєна вздовж осі a ячейка, що зумовлено чергуванням іонів O^{2-} і O^- в площині SuO_{δ} .

Саме це і визначило інтерес до вивчення різних типів упорядкованих структур та їх проявлень у характеристиках нормального та надпровідного станів.

Схема наших експериментів була такою. Для кожної термообробки використано окремий зразок. Задана температура досягалася на протязі двох годин, потім проводилася ізотермічна витримка, в процесі якої визначалася часова залежність провідності σ (T, t). Кисневий індекс визначався за кореляцією між $c/3-b$ та x [6], каліброваної за результатами хімічного аналізу і перевіреної за різними літературними джерелами, що містять незалежно виміряні значення x і параметри решітки $YBa_2Cu_3O_x$. Додатково до основної серії експериментів визначалась температурна залежність параметрів решітки в інтервалі температур 100-450°C. Нагрівання та ізотермічні витримки, необхідні для отримання параметрів решітки, наведеним вище способом здійснювались у високотемпературній рентгенівській камері безпосередньо на дифрактометрі. Навіть поверховий погляд на залежність, наведену на мал. 2, помічає відповідність між аномаліями на $\sigma(T_{обр})$ і $x(T_{обр})$. Максимальні значення, що відмічені на $\sigma(T_{обр})$ для зразків 2, 4, 6, 10 і 13, спостерігаються і на $x(T_{обр})$ для зразків 2, 4, 6, 10, 13. Три максимуми (зразки 4, 10 і 13) спостерігаються і на $P(T_{обр})$.

Досяжні у максимумах σ мал.2 значення x близькі до величин 6.83; 6.80; 6.67; 6.67; 6.75; у послідовності підвищення $T_{обр}$. Ці значення відповідають співвідношенням вмісту вакансій і кисню в площині SuO_{δ} ($\delta=x-6$), рівним співвідносно 1:5; 1:4; 1:2; 1:2; 1:3. Виходячі із поміченої

раніше особливості упорядкованих структур і вважаючи, що максимуми на кривих (мал.2) зв'язані з упорядкуванням, одержуємо, що мінімальні періоди вздовж \hat{a} можуть складати ба, 5а, 3а, 3а і 4а відповідно. В роботі [10] показано, що складу $x=7.0$, у зв'язку з чергуванням зарядів іонів в плоскості CuO_s відповідає подвосна вздовж осі \hat{a} ячейка. Цей висновок випливає з того встановленого у [10] достовірного експериментального факту: на дифрактограмі присутній слабкий надструктурний максимум. В роботі [11] встановлено наявність в ЯГР-спектрі двох приблизно однакових за інтенсивністю квадрупольних дублетів, інтерпретованих як результат сусідства у атомів зондів Fe^{57} іонів O^{1-} і O^{2-} . Це дозволяє вважати що причиною встановленого в [10] подвосня періода виявляється чергування іонів O^{2-} та O^{1-} . В [11] відзначається можливість "реакцій".

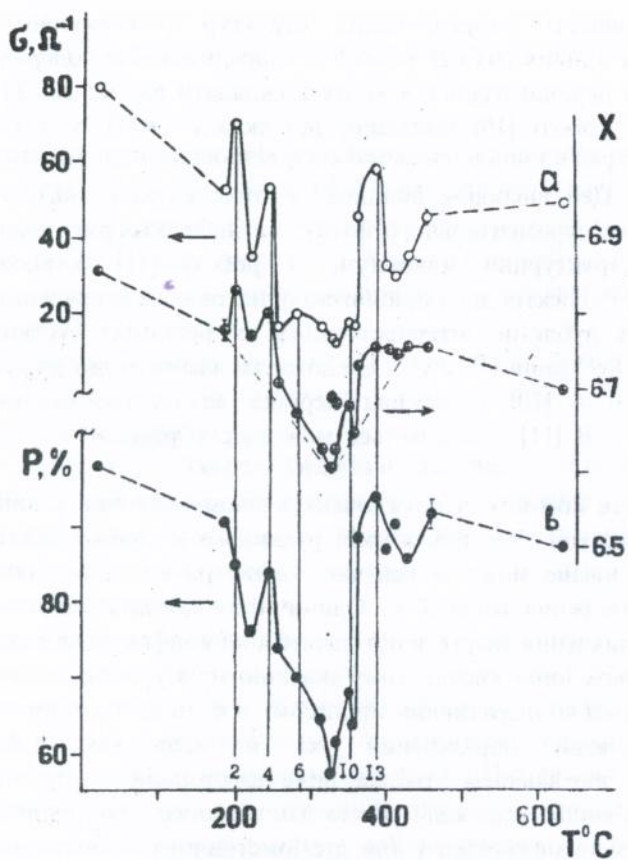


Час життя кожного з показаних в цьому рівнянні станів перевищує 10^{-7} секунд. Частина атомів рухливого і слабо зв'язаного нейтрального кисню може за цей час покинути вузол решітки, що приведе до створення вакансії \square . Одиначному дефекту такого роду відповідає виникнення енергетично невигідної конфігурації іона міді в оточенні трьох іонів кисню, тому логічно припустити, що втрата кисню виявляється кооперативним процесом, в кінці якого утворюється достатньо довгий паралельний осі \hat{b} ланцюжок дефектів. Припускаючи, що вакансія утворює поле деформацій з потенціалом; $\propto r^{-3}$, масмо потенціал взаємодії поміж ланцюжками, пропорційний r^{-2} . Ланцюжки відштовхуються і при стехіометричних співвідношеннях поміж концентраціями іонів кисню та вакансій - упорядковуються, утворюючи надструктуру. Відповідно з (1) ячейка надструктури складається з "ячейки" структури, коли $x=6.5$ в обрамлені "ячеек" типу, коли $x=7.0$. Параметри елементарної ячейки надструктур на основі фази $x=7.0$ становлять:

$$A_r = pa = (m+2)a, \quad B=b, \quad C=c. \quad (3)$$

Де m приймає цілі значення, множник p - кратність періоду a зв'язан з x простим співвідношенням:

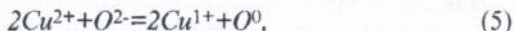
$$x=7-1/p. \quad (4)$$



Мал.2 Залежність від температури ізотермічної видержки σ , кисневого індексу χ і об'єму надпровідної фази P .

Заснований згідно з формулою (2) механізм створення вакансій може працювати до складу $x=6.75$, при якому вичерпується "запас" іонів O^{1-} . І дійсно, в ЯГР-спектрі при $x < 6.75$ відсутній зв'язаний з O^{1-} квадрупольний дублет [11].

Подальше зростання вмісту вакансій може бути зумовлено усуванням із плоскості CuO_s іонів O^{2-} . Їх пейтралізація призводить або до зміни валентності міді -



або до зміни концентрації носіїв заряду відповідно (1).

Відповідний (5) механізм створення вакансій, певно, реалізується до граничного значення $x=6.75$ при "м'якому" режимі вилучення кисню, наприклад, при нагріві до $200-300^\circ C$ у повітряному середовищі. Більш "жосткий" режим може забезпечити вигогідність створення вакніей по каналам, визначасмим формулами (5) та (1), ще до того як будуть вичерпані можливості механізму (2). Відносно каналу (5) не підтверджується наявністю у спектрі ЯГР зразків з $x \leq 6.80$ (нагрів у вакуумі при $T \geq 450^\circ C$) ізомерного зсуву, відповідаючого зондам Fe^{57} позиціях Cu^+ [11].

Аналогічно можуть бути описані структури дефектів і надструктури на основі фази $x=6.5$: дефект являє собою заселену "зайвим" атомом кисню вакансією. При цьому фрагмент, що відповідає $x=6.5$, перетворюється у фрагмент типу $x=7.0$, а ячейка надструктури буде являти собою цей фрагмент у оточенні "ячеек" вихідної структури для $x=6.5$. Періоди яческ надструктури на основі фази $x=6.5$ становлять:

$$A_{6.5} = pa = (2m+2)a, \quad B=b, \quad C=c \quad (6)$$

$$x = 6.5 + 1/p \quad (7)$$

При утворенні цієї схеми припускалося, що додавання кисню та його втрата - кооперативний процес, і що лінійні дефекти ланцюжки "зайвих" атомів кисню відштовхуються, що і призводить до упорядкування. Крім того, треба вважати, що дефекти обох типів енергетично вигідні.

Необхідно визначити, що створення і упорядкування дефектів, мабуть, зумовлюються складною комбінацією кінетичних та

термодинамічних факторів. Під час ізотермічної витримки відбувається зміна електропровідності, яку, за задумом, можна зв'язати з кінетикою зростання вмісту кисню, зумовленню виділенням або поглинанням кисню.

Концентрація та стан носіїв заряду, їх проявлення у нормальному і надпровідному станах.

Для структури і розподілу зарядів в плоскості CuO фази $x=7.0$, за формулою (1) масмо $n=0.5$ (0.5 дірки на формульну одиницю). Припускаючи, що заміна іонів Cu^{2+} на іони Fe^{3+} або Sn^{4+} відбувається у плоскості CuO_8 і що перехід у неметалевий (та ненадпровідний стан) має місце при $\text{Cu}_{0.55}^{2+}\text{Fe}_{0.45}^{3+}\text{O}$ [12], і замінюється знак сталої Холла для складу $\text{Cu}_{0.7}^{2+}\text{Sn}_{0.3}^{4+}\text{O}$ [13], то можливо припустити, що $n \approx 0.45 \div 0.60$. Ці значення узгоджуються з випезгаданими.

При варіюванні концентрації кисню у відповідності до механізму, що заданий формулою (1), концентрація носіїв не змінюється. Як було відзначено раніш, цей механізм може "працювати" в інтервалі $6.75 \leq x \leq 7.0$. Певно, що спосіб, який ми запропонували та використали (тобто спосіб варіювання вмісту кисню), виявився достатньо "м'яким" і забезпечує у відповідності з формулами (1), (2) постійність $n(x)$ при $6.75 \leq x \leq 6.86$. Мультиплікування періоду a , що зумовлене упорядкуванням кисню і вакансій, призводить до виникнення бреггівської плоскості при $\vec{k} \parallel \vec{a}$ в точці $\frac{\pi}{pa}$ з утворенням щілини на

дисперсійній кривій $\epsilon(K)$. Легко показати, що при

$$n=2+1/p \quad (7)$$

хвильові вектори носіїв зарядів займають об'єм зворотнього простору, що дорівнює об'єму зони Бріллюена та відповідає елементу тарній ячійці надструктури. При цьому зона провідності може ви явитися повною, і рівень Фермі ϵ_F припадає на середину щілини. Така реалізація виконання умови (8) імовірна для квазідвовимірних електронних систем, особливо в межах сильного зв'язку. Таким чином, можна сподіватися, що в упорядкованих сполуках з загальною формулою $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x=7-1/p$ та $x=6.5+1/p$ і концентраціях носіїв $n=2/p$ буде мати місце деяка ступінь діелектризації, яка проявить себе у зменшенні рухливості носіїв та, відповідно, електропровідності. В міркуваннях щодо структури дефектних складів виходимо з

запропонованої в [9] кластерної концепції, додавши до системи 3-х структур ($x=6,0$; $x=6,5$; $x=7,0$) упорядковані стани ($x=6,67$; $x=6,75$; $x=6,80$; $x=6,83$). Як і в [8], припускаємо, що розупорядковані склади можуть являти собою "суміш" кластерів сусідніх надрешіток. Ця обставина разом з наведеними міркуваннями щодо рухливості носіїв дозволяє розуміти природу залежності $\sigma(x)$ і $P(x)$ на основі уявлень про оптимальний кластер.

Оптимальному кластеру відповідає стан, близький, але неспівпадаючий з реалізацією умов часткової діелектризації. В такому кластері можливі ситуації: 1) при високому ступені порядку в системі кисень-вакансія концентрація носіїв заряду дещо відрізняється від тієї, при якій заповнено ціле число зон; 2) при концентрації носіїв, відповідної заповненню цілого числа зон, вміст кисню був таким, що можливе лише часткове упорядкування. Це, певно, має місце по обидва боки від складу $x=6,75$.

Змінювання при відхиленні від складу, що відповідає упорядкуванню, або від критичній концентрації носіїв заряду призводить до переходу від вузької заповненої зони, завширшки $\Gamma(\pi/3a)$, до широкої зони $\Gamma(\pi/a)$. Можливо припустити що для оптимального кластера стає носіїв заряду при $T > T_C$ характеризується шириною зони I , близької до $\Gamma(\pi/3a)$, так що $\Gamma(\pi/3a) < I \ll \Gamma(\pi/a)$. Це відповідає сильному електрон-іонному зв'язку і, можливо, є важливою умовою реалізації надпровідності.

ВИСНОВКИ

1. В результаті досліджень синтезу сполуки $YBa_2Cu_3O_x$ "in situ" методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що формування 1:2:3 здійснюється незалежно від вихідних компонентів (механічна суміш оксидів, співсаджені суміші оксалатів та карбонатів усіх металів, що увходять у сполуку). Визначена оптимальна температура синтезу - $920^\circ C$.
2. Гартування керамічних зразків $YBa_2Cu_3O_x$ фіксує не високотемпературну, а проміжну фазу. Решітка проміжної фази, як і високотемпературної, - орторомбічна, але для її параметрів масо: $a \neq b \neq 1/3 c$.
3. Запропоновано метод визначення кисневого індексу в $YBa_2Cu_3O_x$, заснований на чутливості для заданої речовини різниці параметрів

решітки $c/3-b$ щодо концентрації кисню. Точність визначення кисневого індексу - ± 0.01 .

4. Вивчено кінетику "проростання" $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ з $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ при трьох різних температурах. Визначено швидкість проходження реакцій і енергію активації цього процесу (≈ 13.6 еВ).

5. Здійснено варіювання вмісту кисню в керамічних зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ у "м'якому" режимі: при нагріванні повітряного середовища до температур 200-450°C. Зроблене припущення, що в цьому випадку зміна індексу у межах $6,75 \leq x \leq 7,0$ відбувається за участю нейтрального атомарного кисню. Його висока рухливість сприяє формуванню упорядкованих структур, що проявляють себе чіткими максимумами провідності та теплового розширення при $x=6,83; 6,80; 6,75$.

6. Запропоновано моделі структур дефектів і упорядкованих фаз (кластерів). Сформульоване уявлення щодо оптимального кластера. Його структура або виявляється упорядкованою, або близька до неї.

7. Уявлення щодо оптимального кластера дозволяє пояснити встановлену кореляцію між об'ємом надпровідної фази та провідністю у нормальному стані. Об'єм надпровідної фази дорівнює об'єму оптимальних кластерів.

Основні положення дисертації опубліковано в роботах:

1. Б.Я.Сухаревский, С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова И.В.Жихарев и др. Высокотемпературные фазовые превращения в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и их влияние на сверхпроводящий переход. // ФНТ, 1987, том 13, N9, с.992-995.

2. Б.Я.Сухаревский, С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова И.В.Жихарев и др. Изменение структуры и сверхпроводящих свойств при термодинамическом циклировании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ до 450°C.// Кристаллография, 1990, т.35, в.3, с.727-731.

3. Б.Я.Сухаревский, И.В.Жихарев, С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова и др. Проявление атомного упорядочения в характеристиках нормального и сверхпроводящего состояний ВТСП-оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // ФНТ. 1991, т.17, N 8, с.971-986.

4. B. Ya. Sukharevskii, I. V. Zhikharev S. I. Khokhlova, G. E. Shatalova et. al. Manifestation of the effect of atomic ordering on the characteristics of

normal and superconducting states of HTSC oxides $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // *Physica C*, 1992, V.194, p.373-382.

5. Б.Я.Сухаревский, И.В.Жихарев, С.И.Хохлова, И.П.Величко и др. Рентгеновские исследования кинетики и синтеза $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // *СФХТ*, 1994, т.7, N7, с.1298-1305.

6. И.В.Жихарев, С.И.Хохлова, Н.Е.Письменова, Е.О.Цыбульский, Н.А.Дорошенко. Рентгенографические исследования синтеза и процессов формирования сверхпроводящих свойств ВТСП на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{O}$. // *ФТВД*, 1996, том N6, N4, с.53-57.

7. Б.Я.Сухаревский, С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова, И.В.Жихарев. Особенности поведения структурных характеристик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в высокотемпературной области стабильности ромбической фазы. // *Препринт ДонФТИ АН УССР 89*, с.3-4.

8. Б.Я.Сухаревский, И.В.Жихарев, С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова и др. Проявление атомного упорядочения в характеристиках нормального и сверхпроводящего состояний ВТСП-оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // *Препринт ДонФТИ 91-10*, Донецк 1991 г.

9. В.Я. Sukharevskii, S.I. Khokhlova, G.E. Shatalova, I.V. Zhikharev. Interdependens between oxygen content, crystallattice geometry and superconducting properties. // In book "Physics of transition metals", Kiev, 1988, p.29.

10. Б.Я.Сухаревский, С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова, И.В.Жихарев. Влияние термоциклирования в высокотемпературной области стабильности ромбической фазы на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // В кн. "Физико-химия и технологии ВТСП материалов", Труды I Всесоюзн. совещ., Москва, 1989, с.82-83.

11. И.В.Жихарев, Н.А.Дорошенко, Г.Е.Шаталова, Б.Я.Сухаревский. Рентгенографические исследования синтеза и процессов формирования сверхпроводящих свойств ВТСП на основе Y-Ba-Cu, Bi-Sr-Ca-Cu. // V Всесоюзн. совещ. по кристаллохимии неорганич. и координационных соединений. Тезисы докл., Владивосток, 1989, с.48.

12. В.Я. Sukharevskii, S.I. Khokhlova, G.E. Shatalova, I.V. Zhikharev. Relation between oxigen content, crystallinelattice geometry and superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. // Сб. трудов Internation conference on physics on transition metals. Kiev, 1989, part 1, p.15-18

13. B.Ya.Sukharevskii, I.V.Zhikharev S.I. Khokhlova, G.E. Shatalova et. al. Structural and electronic conditions for HTSC realisation.// XIV Int.Cryogenic Eng. Conf.-Kiev, 1992, p.104, VC-EP89.
14. B.Ya.Sukharevskii, I.V.Zhikharev S.I. Khokhlova, G.E. Shatalova et. al.Structural and electronic conditions for HTSC realization. // Ukrainian-French symposium "Condensed matter science and industry abstracts", Lvov, 1993,p.265.
15. И.В.Жихарев,Н.А.Дорошенко,Б.Я.Сухаревский,Г.Е.Шаталова. Кинетика образования $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при различных температурах синтеза. // I Межгосуд. конференция "Материаловедение высоко-температурных сверхпроводников", Харьков, 1993, Материалы, т.2, с.57.
16. Б.Я.Сухаревский,С.И.Хохлова, Г.Е.Шаталова И.В.Жихарев и др. Фазовые переходы, связанные с концентрацией носителей в ВТСП-соединениях.// Тез.докл.VII межд. семин."Физика магнитных явлений".- 23-28.05 1994, Донецк, с.132.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Gadalla and D.T. Hegg, Formation of the 123 compaund from a mixture BaCO_3 , Y_2O_3 and CuO // *Termochimica Acta* 145, 149 (1989).
2. N.L. Wu, T.C. Wei, Sh.Y. Hou and S.Y. Wong. Kinetic study modeling of the solid-state reaction // *J. Mater. Res.*vol. 5, Г 10, p. 2056-2065 (1990).
3. А.М. Гришин, С.С. Звада, В.Н. Корниевский и др. Влияние добавок Pb, Ca, Cu в процессе синтеза керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на формирование ее структуры и диамагнитных свойств. // *СФХТ*, 1990,т.3, N7, с.1509-1514.
4. С.Д.Кирик, Г.Г.Гуляева, Т.И.Корягина - Исследования образования сверхпроводников в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O методом высоко-температурной рентгенографии. // *Изв.СО АН СССР*, 1990, вып.1, с.66-69.
5. B. Yayaram, P.C. Lanchester et. al. Stabilization of the 110K phase in Pb-substituted Bi-Sr-Ca-Cu-O // *J. Phys.:Condens. Matter* - 1 Г2, p. 477-484. (1989)

6. Г.Е.Шаталова, С.И.Хохлова, Б.Я.Сухаревский и др. Изменение структуры и сверхпроводящих свойств при термоциклировании $YBa_2Cu_3O_x$ до $450^\circ C$. // Кристаллография. - 1990.- 35, N3. С. 727-731.
7. R.Beyers, V.T.Ahn, G.Gorman et al. Oxygen ordering, phase separation and 60-K and 90-K plateaus in $YBa_2Cu_3O_x$. // Nature. 1989.- 340.- P.619-621.
8. В.Н.Молчанов, Л.А.Мурадян, В.И.Симонов. Атомное строение монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с промежуточным содержанием кислорода.// Письма в ЖЭТФ, 1989, т.49, N-4, с.222-226.
- 9 Б.Я. Сухаревский. Кристаллохимические особенности соединений ВТСП. // ФНТ -1990- т.16, N7.-с.885-891.
10. V.P.Plakhty, Ya.P.Chernenko, V.I.Fedorov et al. On the nature of two-dimensional short-range ordering in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. // Sol. State Com.,1990, v.73, N-3, p.225-230.
11. И.В.Вилкова, Ю.В.Дадали, Л.А.Ивченко и др. Зарядовые состояния в плоскости CuO_8 и концентрация носителей в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. // СФХТ.-1991.- 4, N5.
12. А.М.Балагуров, Г.М.Миронова. Нейтронографические исследования системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x^{2+})_2O_{6,\delta}$ при $0 \leq x \leq 0,27$ и $0,3 \leq \delta \leq 1,3$. //СФХТ.- 1990.- 3, N4.- С.615-624.
13. He Zhenkui, X.Jiansheng, Han Zhang et al. Universal correlations between T_C and n_S/m^* in high- T_C cuprate superconductors. // Phys. B. - 1990. - 78, N2. - P.191-195.

Zhicharev I.V. Ordering nonstoichiometry oxygen in complicated copper oxides.

Dissertation for competition of candidate degree on physics and mathematics sciences, in speciality 01.04.07. - solid state physics. Donetsk state university. Donetsk, 1997.

The model of defect and ordered phases in $YBa_2Cu_3O_x$ have been proposed. The connection between the ordered structures and electric characteristics of normal and superconductive states was found. The conception of optimal cluster have been formulated. Special attention have been made to the problem of optimal condition $YBa_2Cu_3O_x$ synthesis. The structure phase transition has been investigated. A method of determination oxygen index was proposed. It was found that the growth of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ from $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ considerably depends on synthesis temperature as well as concentration PbO. Reaction velocity and activation have been calculated.

Thesis is based on 6 articles, 2 reprints, 12 abstracts.

Жихарев И.В. Упорядочение нестехиометрического кислорода в сложных медьсодержащих оксидах. - Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. - физика твердого тела. Донецкий государственный университет. Донецк, 1997.

Предложены модели дефектов и упорядоченных фаз в $YBa_2Cu_3O_x$. Обнаружена связь упорядоченных структур с электрическими характеристиками нормального и сверхпроводящего состояний. Сформулировано представление об оптимальном кластере. Отдельно рассмотрена проблема оптимальных условий синтеза $YBa_2Cu_3O_x$. Исследован структурный фазовый переход. Предложен метод определения кислородного индекса. Установлено, что "прорастание" фазы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ из $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ существенно зависит от температуры синтеза и добавок окиси свинца. Определены скорости реакций и энергия активации процесса. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях, 2 препринтах, 12 тезисах докладов.

Ключові слова: рентгеноструктурний аналіз, структура, надпровідність, нестехіометричний кисень, синтез, кисневий індекс.



Ответственный за выпуск М. А. Белоголовский

Подписано к печати 28.05.1997 г.

Формат 60 84/16

Тираж 100 экз. Заказ 2

Ризограф ДонФТИ НАН Украины
340114, Украина, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

432475

AV 38.122