

кристаллы с  $T_{пл}$  223–225°C (с разл. из уксусной кислоты). Найдено, : С 23.18 Н 1.02 Вг 38.46 N 6.80 S 15.35.  $C_4H_2BrNO_2S$ . Вычислено, : С 23.09 Н 0.97 Вг 38.41 N 6.73 S 15.41. Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ),  $\sigma$ , м.д.: 10.17 (с, 1H, NH), 9.58 (с, 1H, CHO).

*Йод формилтиазолин он б* Получен аналогично (3а). Выход 0.81 г (64 %). Белые кристаллы с  $T_{пл}$  236–238°C (с разл. из диоксана). Найдено, : С 18.70 Н 0.88 I 49.85 N 5.56 S 12.68.  $C_4H_2INO_2S$ . Вычислено, : С 18.84 Н 0.79 I 49.76 N 5.49 S 12.57. Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ),  $\sigma$ , м.д.: 9.62 (с, 1H, NH), 9.38 (с, 1H, CHO).

*Фенилгидантоин* К раствору 1,32 г (5 ммоль) бетаина (2 а) в 3 мл уксусной кислоты добавляют 3 мл 47 %-ного водного раствора бромистоводородной кислоты и нагревают в течение 6 час. Выпавший осадок отделяют, промывают эфиром и кристаллизуют из воды. Выход 0,7 г (80 %). Белые игольчатые кристаллы с  $T_{пл}$  195,5–197°C (лит. 193–194°C [2]). Найдено, : С 61.35 Н 4.58 N 15.90.  $C_9H_9N_2O_2$ . Вычислено, : С 61.28 Н 4.63 N 15.93.

### Литература

1. Белкин Ю.В., Полежаева Н.А. Успехи химии, 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 925–932.
2. Кочканян Р.О., Израелян Ю.А., Заритовский А.Н. Химия гетероциклических соединений, 1978. № 1. С. 87–89.
3. Мищенко Г.А., Вацура К.В. Синтетические методы органической химии. М.: Химия, 1982. С. 142, 144.
4. Кочканян Р.О., Заритовский А.Н., Белова Г.И. и др. Химия гетероциклических соединений, 1975. № 2. С. 289–279.

© Семенов Н С Спицын Н В Котенко Е Н

УДК 537.312.62

Приседский В.В., Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Власенко Н.Н. (ДонНТУ)

### БЫСТРЫЙ И МЕДЛЕННЫЙ СЛАБОСВЯЗАННЫЙ КИСЛОРОД В КУПРАТЕ $YB_2S_2C_2L O_x$

*Изучена зависимость содержания кислорода от температуры при термоциклировании образцов сверхпроводникового купрата бария иттрия  $O_x$  легированного гетеровалентными ионами самария. Обнаружено наличие двух форм слабо связанного кислорода отличающихся энергией связи и скоростью диффузии в кристаллической решетке. Быстрая форма представляет собой кислород в базисных плоскостях элементарных ячеек компенсирующий гетеровалентное замещение при меньших температурах.*

Известно, что свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в определяющей степени зависят от содержания, характера вхождения в структуру и прочности связи кислорода в купратах. Высокая концентрация и разный тип кислородных вакансий обуславливают слабую связь и высокую подвижность кислорода в базисных плоскостях кристаллической решетки барий-иттриевого купрата  $YBa_2Cu_3O_x$ , обеспечивая возможность изменения анионной стехиометрии в широких пределах [1, 2]. Широкий интервал области

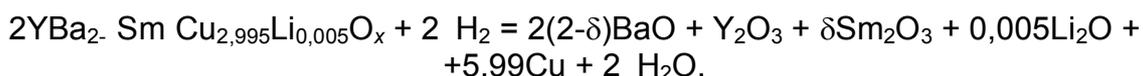
гомогенности и высокая подвижность кислорода облегчают изучение кислородной стехиометрии. Измерения при постоянных значениях парциального давления кислорода  $P(\text{O}_2)$ , например, на воздухе, позволяет получить сведения о процессе извлечения кислорода в зависимости от температуры образца (термоэкстракция).

В настоящей работе изучали образцы сверхпроводниковых купратов  $123\text{-YBaCu}$ , легированных оксидом самария. Принимая во внимание величины ионных радиусов, в этом случае предполагают гетеровалентное замещение атомами самария позиций бария. Легирование купратов ионами РЗЭ часто испытывали как возможный путь повышения критической плотности тока. Наша задача изучение влияния такого замещения на состояние кислорода в сверхпроводнике.

Образцы купратов состава  $\text{YBa}_{2-\delta}\text{Sm}_\delta\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$  ( $\delta=0,10$ ) синтезированы по традиционной керамической технологии из оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ИТО-Люм),  $\text{CuO}$  (ч.д.а.),  $\text{BaCO}_3$  (ос.ч.9-3),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Литий вводили для повышения плотности образцов.

Однофазность синтезированных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3,0, излучение  $\text{Cu}$ ). По данным рентгеновской дифракции рассчитывали также параметры кристаллической решетки.

Исследование изменения содержания кислорода в синтезированных и спеченных образцах при термоциклировании в диапазоне  $20\text{--}900^\circ\text{C}$  на воздухе проводили на гравиметрической установке, позволяющей непрерывно регистрировать массу в процессе термообработки [3]. Абсолютное значение величины кислородного индекса  $x$  экспериментально находили гравиметрическим методом, используя восстановительный обжиг образцов при  $950^\circ\text{C}$  2 ч в газовой смеси  $\text{Ar-H}_2$  по реакции:



Отсюда:  $x = 3,527 + y$ , где  $y$  — число молей кислорода, связанного в воду и потерянного образцом при восстановлении. Величину  $y$  вычисляли по формуле

$$\frac{m_{123}}{16 m},$$

где  $m_{123}$  — изменение массы образца в результате восстановительного обжига,  $m$  — исходная масса образца купрата,  $M_{123}$  — молярная масса купрата.

Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о вхождении самария в решетку купрата во всем изученном интервале концентраций. Например, при увеличении концентрации самария систематически смещается рефлекс (113) и изменяется его форма (рис. 1).

В табл.1 приведены параметры кристаллической решетки образцов с различным содержанием самария, охлажденных с пещью от температуры спекания. Параметр  $c$  рассчитывали по положению узкого пика (006) а пика (103)  $c$  по положению пиков (014), (110) и (113). Видно, что при практически неизменных значениях параметров  $a$  и  $b$  по мере роста содержания самария растет параметр  $c$  и снижается степень ромбического искажения.

Таблица . Параметры кристаллической решетки образцов  $\text{YBa}_2\text{SmCu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$  с различным содержанием самария

Состав	Параметры кристаллической решетки		
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,296	4,207	12,888
$\text{YBa}_{1,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,296	4,217	12,888
$\text{YBa}_{1,96}\text{Sm}_{0,04}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,295	4,228	12,885
$\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,295	4,235	12,885
$\text{YBa}_{1,92}\text{Sm}_{0,08}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,294	4,245	12,881
$\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$	4,296	4,267	12,888

Подобный характер изменения параметров может быть связан с вхождением дополнительных количеств кислорода в вакантные позиции в базисной плоскости. Многие авторы [4–8] полагают, что это приводит к значительному уменьшению критической температуры  $T_c$  температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

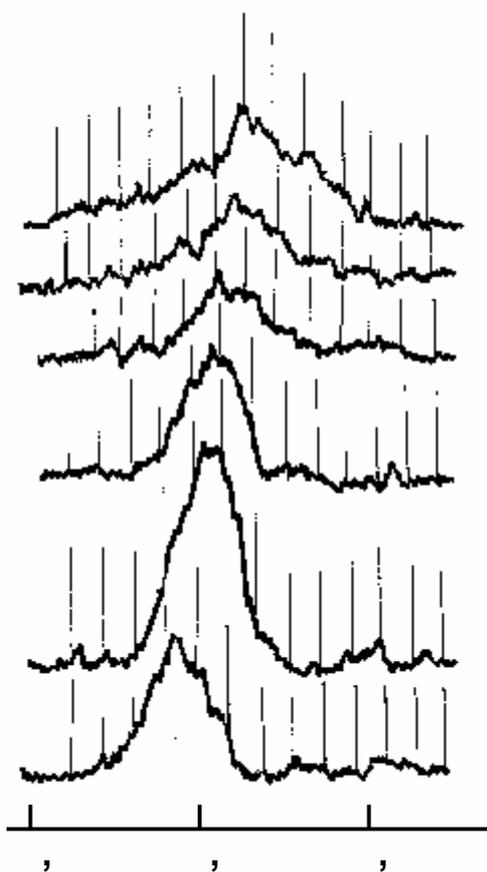
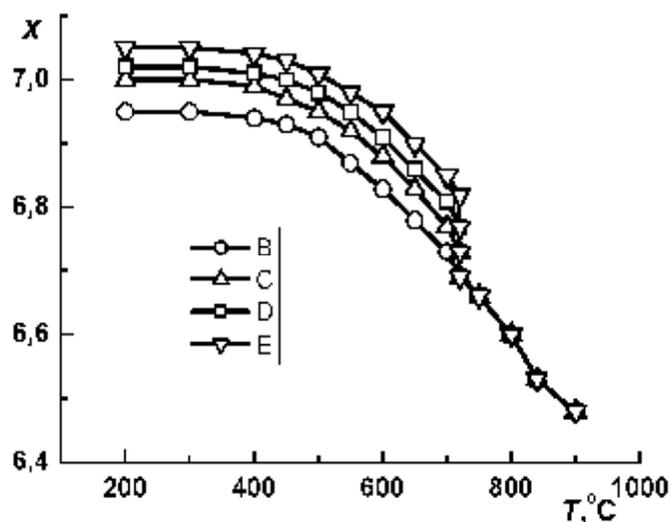


Рис. . Положение пика (113) на дифрактограммах образцов с различным содержанием Sm,  $\delta$ : 1 0 2 0,02 3 0,04 4 0,06 5 0,08 6 0,10

На гравиметрической установке было изучено изменение содержания кислорода при термоциклировании образцов в виде стержней 15 3 2 мм. Особенно подробно был изучен образец с максимальным содержанием самария  $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ . При увеличении содержания самария на графиках зависимости содержания кислорода от температуры все в большей степени проявляется необычное по сравнению с нелегированным купратом бария-иттрия смещение кривых нагрев–охлаждение, зависящее от скорости изменения температуры и времени изотермических выдержек. Признаки такого поведения впервые отмечены в работе [9]. Основной вывод из полученных результатов состоит в том, что в легированных образцах присутствуют две формы (быстрая и медленная) нестехиометрического кислорода.

Рассмотрим сначала кривые охлаждения на воздухе после нагрева до  $900^\circ\text{C}$ , что близко к температурам синтеза (рис.2).

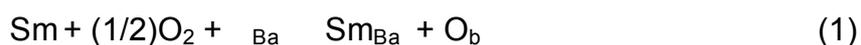


**Рис. .** Изменение содержания кислорода при охлаждении образца состава  $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ . Выдержка в течение: В 1 мин., С 1 час, D 10 час, E 24 час

При охлаждении со скоростью порядка 1 град/мин содержание кислорода  $x$  следует кривой В, которая практически полностью совпадает с кривой охлаждения нелегированного образца. По этой же кривой изменяется содержание кислорода при последующем нагреве образца с примерно такой же скоростью.

Иная картина наблюдается при более медленных режимах охлаждения или охлаждении с выдержками разной длительности в определенных температурных точках. Сначала при снижении температуры от  $900^\circ\text{C}$  содержание кислорода изменяется по той же кривой В (рис.2) и выдержки при постоянной  $T$  в интервале  $900 - 750^\circ\text{C}$  не приводят к какому-либо смещению содержания кислорода. Однако картина изменяется при охлаждении до граничной температуры  $T_{\text{гр1}} = 740^\circ\text{C}$ . При этой и более низких температурах наблюдается отход от кривой В за счет дополнительного медленного окисления образца  $x$ . Максимальное дополнительное окисление при  $740^\circ\text{C}$  достигается за время порядка 24 ч и для образца  $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$  составляет  $x = 0,10$  (рис.2, E). Более длительная выдержка уже не приводит к дальнейшему окислению. Изменяя время выдержки, можно получить образцы с любым значением  $x$  в интервале  $0 < x < 0,10$ . Образцы, окисленные таким образом по медленной составляющей кислородной нестехиометрии, при последующем быстром охлаждении изменяют содержание кислорода за счет быстрой составляющей, например, по кривым С, D и E, идущим параллельно кривой В (рис.2). Дополнительное окисление по медленной составляющей может быть получено и при  $T > 740^\circ\text{C}$ , но никогда не достигалось при  $T < T_{\text{гр1}} = 740^\circ\text{C}$ .

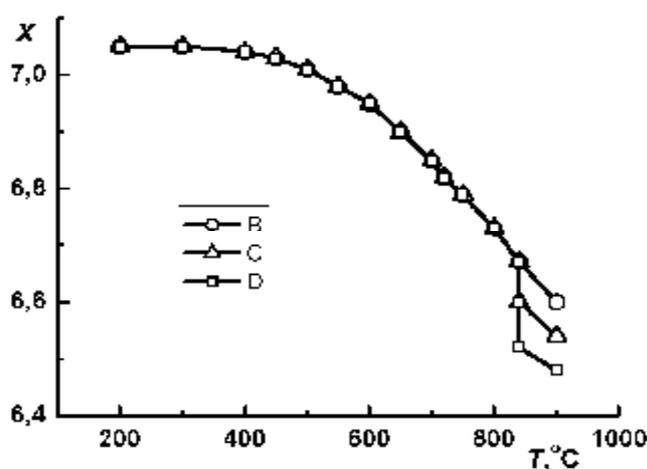
Максимальная величина дополнительного окисления по медленной составляющей ( $x = 0,10$ ) совпадает с мольным количеством введенного самария ( $x = \delta$ ). Это соответствует такой схеме замещения:



$$[\text{SmBa}] = [\text{O}_b],$$

предполагающей компенсацию примесных донорных центров самария дополнительным количеством слабосвязанного кислорода  $O_b$ , внедренного в базисную плоскость ячейки купрата. Максимальное содержание кислорода, полученное на легированном образце с  $\delta = 0,10$ , составляет  $x = 7,06$ .

При последующих быстрых нагревах (как и охлаждениях) образцы сохраняют приобретенную величину  $x$  и изменяют содержание кислорода за счет быстрой составляющей по таким кривым как С, D и E на рис.2, даже продолженным в область  $T > 740^\circ\text{C}$  (рис.3).



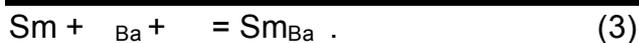
**Рис. .** Изменение содержания кислорода при нагреве максимально окисленного образца  $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ . Выдержка в течение: B 1 мин., C 1 час, D 3 час

В области  $400^\circ\text{C}$  при нагреве образцов с  $x \approx 7,0$  часто наблюдают небольшой пик окисления. Такие быстрые нагревы или охлаждения дают картину соответственно восстановления или окисления по быстрой составляющей нестехиометрического кислорода при практически неизменной величине медленной составляющей  $x$ .

При медленном нагреве или изотермических выдержках ниже граничной температуры  $T_{\text{гр2}} = 840^\circ\text{C}$  нельзя вызвать восстановление образца по медленной составляющей, хотя дополнительно окислить его можно (если образец еще не был окислен максимально по  $x$ ). Изменение содержания кислорода происходит только по быстрой составляющей. И лишь при  $T > T_{\text{гр2}}$  происходит восстановление по медленной составляющей (рис.3). Полное восстановление по медленной составляющей при  $840^\circ\text{C}$  достигается за время порядка 3 ч. Содержание кислорода при этом составляет  $x = 6,45$  и в пределах экспериментальной погрешности совпадает с содержанием кислорода в нелегированном образце [2]. Учитывая дырочный характер электропроводности купрата при  $T > T_c$ , удаление дополнительного кислорода можно описать уравнением:



где стрелкой указана диффузия к межкристаллитным границам и на поверхность образца. Это означает, что компенсации примесных центров ионов самария при  $T > T_{\text{гр2}}$  происходит за счет изменения концентрации электронных дефектов, а именно снижения концентрации электронных дырок:



На рис. 4 показана полоса возможных значений  $x$  при термоциклировании образцов  $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$ . На рисунке определена область температур, в которой возможно изменение содержания кислорода при окислении или восстановлении образца за счет его медленной составляющей. В областях температур ниже  $T_{\text{гр}2} = 840^\circ\text{C}$  даже при длительных выдержках невозможно удаление, а выше  $T_{\text{гр}1} = 740^\circ\text{C}$  внедрение дополнительного кислорода, компенсирующего примесные центры самария.

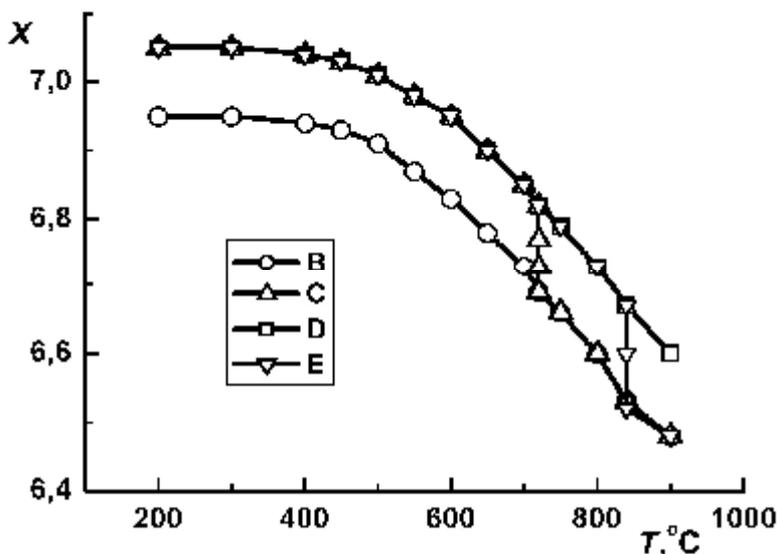


Рис. . Общий характер изменения содержания быстрого и медленного кислорода в образце состава  $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_{2,995}\text{Li}_{0,005}\text{O}_x$  при термоциклировании. Охлаждение: В – по быстрой, С – по медленной составляющей. Нагрев: D – по быстрой, E – по медленной составляющей

Найденные температурные границы реализации механизмов замещения (1) и (3) позволяют оценить энергию удаления дополнительного кислорода как термически активируемого процесса:

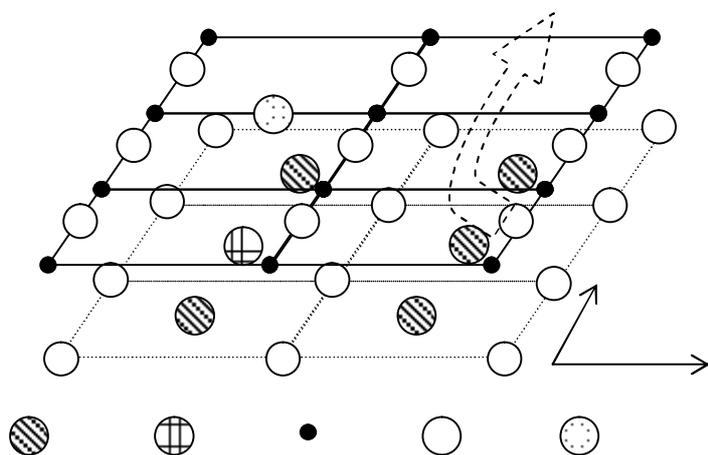


Рис. . Блокирование путей быстрой диффузии кислорода атомами кислорода  $\text{O}_b$ , координированными примесными атомами  $\text{Sm}_{\text{Ba}}$

$$E_{\text{гр}} = 8,31 (790 + 273) = 8,83 \text{ кДж/моль} (0,092 \text{ эВ}).$$

Невысокая суммарная энергия процесса сочетается с достаточно медленной кинетикой внедрения или удаления компенсирующего самарий кислорода.

Как известно, в базисных плоскостях кристаллической решетки орторомбического купрата бария-иттрия атомы кислорода выстраиваются вдоль оси  $a$ , создавая каналы легкой диффузии, по сути интеркаляции кислорода в этих плоскостях. Такие каналы

показаны стрелкой на рис.5. Атомы самария замещают лежащие в соседней плоскости атомы бария и компенсирующий их кислород, образуя ассоциаты ( $\text{Sm}_{\text{Ba}}\text{O}_b$ ), занимает позиции вдоль оси  $c$ . Этим он перекрывает пути быстрой диффузии для ближайших атомов кислорода. Видимо, существенное значение имеют микронеоднородности в распределении примесных атомов. Образование достаточно протяженных кластеров  $\text{Sm}_{\text{Ba}}$  и связанных с ними атомов  $\text{O}_b$  создает области, в которых каналы интеркаляции перекрываются практически полностью. Именно в этих микрообластях занимает узлы вдоль осей  $a$  решетки компенсирующий примесные центры "медленный" кислород. В то же время значительные участки между кластерами примесных атомов сохраняют каналы легкой диффузии и обеспечивают диффузию "быстрого" кислорода.

### Литература

1. Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1989. Т. 34. № 4. С. 458.
2. Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М., Сухаревский Б.Я., Шаталова Г.Е., Гусакова Л.Г., Малышев Е.Н., Ройзенблат Е.М., Сухорукова И.Э., Удодов И.А., Климов В.В. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  // Физ. низких температур, 1989. Т. 15. № 1. С. 8.
3. Prisedsky V.V., Vinogradov V.M. Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // Solid State Chem., 2004. V. 177. No. 11. P. 4258–4268.
4. Удодов И.А., Приседский В.В., Волкова Е.И. Влияние ионного радиуса РЗЭ на кислородную стехиометрию купратов  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , (R – РЗЭ) // Тез. докл. II Междунар. конф. Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников. Харьков, 1995. С. 81.
5. Maeno Y., Kato S., Aoki Y. a.o. Superconductivity in impurity-induced tetragonal  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_\delta$  // pn. Appl.Phys., Pt.2, 1987. Vol. 26. No 12. P. 1982–1984.
6. Li S., ayri E.A., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. Ortorombic to tetragonal transition in  $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_\delta$  // Phys.Rev.B., 1988. Vol. 38. No 4. P. 2450–2453.
7. Liang R., Iton M., Nakamura T., Aoki R. The effect of La substitution on the superconductivity of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  // Physica C., 1989. Vol. 157. No 1. P. 83–88.
8. Strobel P., Paulsen C., Tholence J.L. a.o. Superconducting properties of substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{O}_{7-\delta}$  // Solid St.Comm., 1988. Vol. 65. No 7. P. 585–593.
9. Удодов И.А., Волкова Е.И., Чумакова Т.В., Приседский В.В. Аномальная релаксация кислорода в структуре купрата бария-иттрия с частично замещением бария и меди // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2003. Вип. 61. С. 45–48.

*Приседский В В Удодов И А Волкова Е И Чумакова Т В Власенко Н Н*

УДК 546'881

**Розанцев Г.М., Сазонова О.И. (ДонНУ)**

### ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗОПОЛИАНИОНОВ ВОЛЬФРАМА I

*Для оценки термодинамических констант и стандартных энергий Гиббса образования изополианионов вольфрама были использованы данные рН потенциометрического титрования в диапазоне концентраций  $C$  М в пределах Предложены математические модели адекватно описывающие процессы поликонденсации в водных растворах которые включают следующие изополианионы*

*Рассчитаны*