

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

МАРКОВА НАТАЛЯ ВІКТОРІВНА

УДК 546.64'43'65'56'21+538.945

**СЛАБКОЗВ'ЯЗАНИЙ КИСЕНЬ У КУПРАТІ БАРІЮ-ІТРІЮ,
ЛЕГОВАНОМУ РЗЕ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі загальної хімії Донецького національного технічного університету.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
Приседський Вадим Вікторович
Донецький національний технічний
університет, завідувач кафедри
загальної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Ігнатов Олексій Володимирович
Донецький національний університет,
доцент кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться "___" _____ 20__ р. в ___ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 11.052.06 ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» за адресою: 83001, м. Донецьк, вул. Артема 58, 7 навчальний корпус ДонНТУ, ауд.7402.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» за адресою: 83001, м. Донецьк, вул. Артема 58, 2 навчальний корпус ДонНТУ.

Автореферат розісланий "___" _____ 20__ р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради К 11.052.06
к.х.н., доцент

О.І. Волкова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення оксидних високотемпературних надпровідників (ВТНП) уже більш двадцяти років залишається областю інтенсивних досліджень у сучасному фізичному і хімічному матеріалознавстві. Вони все більш широко використовуються в приладобудуванні, електронній, обчислювальній і медичній техніці. Одними з найбільш перспективних матеріалів для практичного застосування є сполуки на основі $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (так звана "фаза 123"), де R – РЗЕ.

Особливістю оксидних високотемпературних надпровідників є сильний взаємозв'язок кисневої стехіометрії, структури й електрофізичних властивостей. Для високотемпературних надпровідників на основі купратів характерна значна киснева нестехіометрія: залежно від температури й парціального тиску кисню індекс x у купраті барію–ітрію $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ міняється в межах $6,0 < x < 7,0$. Загально визнаною є визначальна роль вмісту кисню у формуванні надпровідних властивостей купратів.

Дослідження кисневої нестехіометрії представляє фундаментальний науковий інтерес, тому що поява надпровідності – явища зникнення електричного опору при низьких температурах у купратах тісно пов'язано з характером і величиною їх кисневої нестехіометрії. Встановлено, що загальний вміст кисню в купраті барію–ітрію складається із міцнозв'язаного оксидного кисню і відповідального за нестехіометрію слабкозв'язаного кисню (на частину якого доводиться вся змінна частина індексу x).

Незважаючи на те, що явище кисневої нестехіометрії у високотемпературних надпровідниках вивчено в багатьох роботах, дотепер проведено мало досліджень кисневої нестехіометрії в зразках надпровідних купратів, які одночасно гетеровалентно леговані або нестехіометричні за співвідношенням катіонів.

Встановлено, що в ряді випадків гетеровалентні заміщення в структурі можуть досить суттєво впливати як на стан і вміст кисню, так і на електрофізичні властивості фази 123. У зв'язку із цим, значний теоретичний і практичний інтерес представляє вивчення кисневої нестехіометрії твердих розчинів надпровідних купратів, одночасно нестехіометричних за співвідношенням катіонів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано в рамках наукового напрямку кафедри загальної хімії Донецького національного технічного університету відповідно до планів програм досліджень за держбюджетною тематикою "Механізм реакційної дифузії при твердофазному синтезі оксидних матеріалів" (№ Г–7–10).

Мета роботи. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей кисневої нестехіометрії у твердих розчинах надпровідних купратів, що одночасно леговані або нестехіометричні за співвідношенням катіонів.

Відповідно до основної мети роботи нами були поставлені наступні **завдання досліджень**:

- установити оптимальні умови синтезу легованих або нестехіометричних за катіонами купратів $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$);
- визначити області існування нестехіометричних купратів у досліджуваних системах;
- визначити характер і особливості кисневої нестехіометрії досліджуваних купратів;
- виявити вплив катіонної та кисневої нестехіометрії на кристалографічну структуру та електрофізичні властивості купратів $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$;
- вивчити кінетику релаксації кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення й відновлення купратів;
- розробити модель структурної організації кисневої нестехіометрії в купратах $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$.

Об'єкт дослідження. Оксидні високотемпературні надпровідникові матеріали на основі купрату барію-ітрію $YBa_2Cu_3O_x$.

Предмет дослідження. Вплив гетеровалентного заміщення та катіонної нестехіометрії на особливості кисневої нестехіометрії у твердих розчинах надпровідних купратів $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$, де $R = Y, Nd, Sm, Gd$.

Методи дослідження. Термогравіметрія, рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія, рентгеноелектронна спектроскопія, електронно-зондовий аналіз, хімічний аналіз, індукційний метод виміру магнітних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів. Наукова новизна результатів, отриманих у дисертації, полягає в наступному:

- уточнені умови твердофазного синтезу легованих РЗЕ (R) і нестехіометричних за катіонами купратів $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$); встановлений фазовий склад проміжних продуктів синтезу;
- визначені області гомогенності купратів $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$), $0 \leq y \leq y_{max}$; величина y_{max} змінюється у межах 0,12-0,16 в залежності від йонного радіусу РЗЕ;
- вперше виявлена наявність у купраті барію-ітрію, легovanому РЗЕ, додаткової «повільної» складової кисневої нестехіометрії (γ), яка відрізняється від звичайно спостережуваної в нелегованих зразках енергією зв'язку й швидкістю релаксації; величина γ змінюється у межах $0 \leq \gamma \leq y$;
- визначено температурну залежність обох складових кисневої нестехіометрії при $p(O_2) = 0,21 \cdot 10^5$ Па і встановлено залежності вмісту кисню і структурних параметрів від ступеня заміщення атомів Барію РЗЕ в досліджуваних системах;
- встановлені параметри кінетики релаксації «повільної» кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення й відновлення зразків;
- показано, що атоми кисню, які компенсують гетеровалентні заміщення Ва на РЗЕ, мають ступень окиснення -1; на основі експериментальних даних запропоновано кристалохімічну модель входження слабкозв'язаного кисню O_b' у кристалічну решітку купрата;

– показано, що додаткове окиснення по «повільній» складовій кисневої нестехіометрії сприяє підвищенню критичної температури і густини критичного струму в полікристалічних зразках ВТНП-купратів.

Практичне значення отриманих результатів. Оптимізована й відпрацьована методика твердофазного синтезу легованих або нестехіометричних по співвідношенню катіонів купратів, які можуть бути використані на практиці при синтезі ВТНП матеріалів із заданими властивостями.

Отримані дані становлять фізико–хімічну основу для одержання ВТНП із контрольованим складом і заданими властивостями. Результати дослідження рівноважного вмісту кисню і його впливу на структуру й електрофізичні властивості є вихідними при побудові моделей надпровідності й виборі критеріїв пошуку нових класів ВТНП.

Особистий внесок здобувача. Визначення проблеми й постановка завдань дослідження виконувалась разом з науковим керівником д.х.н. проф. Приседським В.В. Основна частина експериментальної роботи, обробка й аналіз отриманих результатів виконані особисто автором роботи. Обговорення й інтерпретація результатів дослідження проводились разом з науковим керівником д.х.н. проф. Приседським В.В. Скануючу електронну мікроскопію проводили на електронному мікроскопі «JEOL» TSM-T30 спільно з к.ф.м.н. Бурховецьким В.В. (ДонНДІЧормет). Рентгеноелектронні спектри були отримані на приладі «ЕС-2401» спільно з к.ф.м.н. Бурховецьким В.В. (ДонНДІЧормет). ІК–спектри поглинання отримані на спектрофотометрі Bruker Tensor № 27 спільно з д.ф.м.н. Константіною Т.Є. (ДонФТІ ім. А.А.Галкіна НАН України). Магнітні моменти надпровідних купратів вимірювались на Фонерівському магнітометрі з вібруючим зразком (VSM) спільно з д.ф.м.н. Чабаненко В.В. (ДонФТІ ім. А.А.Галкіна НАН України).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були обговорені на наукових конференціях: V–VI, VIII– IX Міжнародна наукова конференція аспірантів та студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів», Донецьк: ДонНТУ. – 2006, 2007, 2009, 2010; Міжнародна наукова конференція «Хімічна термодинаміка. Фазові рівноваги й термодинамічні характеристики компонентів». Донецьк: ДонНТУ. – 10-11 червня 2010; II Міжнародна наукова–технічна конференція «Функціональні й конструкційні матеріали». Донецьк, Україна. – 15-16 листопада 2011; Міжнародна конференція «Прикладна фізико–неорганічна хімія». Севастополь, Україна. – 2-7 жовтня 2011.

Публікації. За результатами дисертаційної роботи надруковано 5 статей у фахових наукових журналах і 7 тез доповідей на наукових конференціях.

Обсяг і структура дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних літературних джерел (186 найменувань). Дисертація викладена на 143 сторінках, включаючи 54 рисунків і 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обговорено актуальність роботи, визначено її мету й завдання дослідження, сформульовано наукову новизну й практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури за темою дисертаційного дослідження. Розглянуто основні фізико–хімічні властивості металооксидних надпровідників. Проаналізовано питання, що стосуються особливостей кисневої стехіометрії купрата барію–ітрію, а саме: методи дослідження кисневої стехіометрії, залежність кисневої стехіометрії від температури й тиску, характер і умови тетрагонально–ромбічного фазового переходу, вплив кисневої стехіометрії на електрофізичні властивості купрату барію–ітрію.

Значну увагу приділено вивченню питання можливих типів катіонних заміщень у купраті барію–ітрію. Вплив катіонних заміщень на властивості купрата барію–ітрію широко обговорюється в літературі. Разом з впливом на критичну температуру загальною особливістю цих заміщень є вплив на вміст кисню і його розподіл за різними позиціями в елементарній комірці. Тому заміщення катіонів у купраті барію–ітрію іншими елементами являє собою інтерес як для розвитку теорії, так і для практики. Відповідно до основної мети роботи й враховуючи результати аналітичного огляду, наприкінці літературного огляду нами були обрані основні напрямки досліджень.

У **другому розділі** дано характеристику вихідних матеріалів, описано методу синтезу легованих і нестехіометричних за співвідношенням катіонів купратів. Розглянуто методи дослідження зразків $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$).

Синтез легованих і нестехіометричних за співвідношенням катіонів купратів складу $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Nd, Sm, Gd$ ($y=0-0,10$, $\Delta y=0,02$; $y=0,10-0,30$, $\Delta y=0,05$), Y ($y=0-0,30$, $\Delta y=0,05$)) проводили твердофазним методом. Знаходження оптимальних умов синтезу ВТНП кераміки, визначення областей гомогенності в досліджуваних системах і вивчення впливу катіонної й кисневої нестехіометрії на структурні параметри зразків проводили за допомогою рентгенофазового аналізу («ДРОН-3» $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання). За допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (SEM «JEOL» TSM-T30) була детально досліджена мікроструктура синтезованих зразків кераміки і було проведене електронно-зондове дослідження з метою вивчення локального складу синтезованих зразків, а також для уточнення складу фаз за даними рентгенівських досліджень. Вивчення валентного стану іонів міді й кисню в купраті барію–ітрію проводили методом рентгенівської абсорбційної й фотоелектронної спектроскопії. Рентгеноелектронні спектри були отримані на приладі «ЕС-2401» з $Mg_{K\alpha}$ -випромінюванням. ІЧ-спектри поглинання записували на спектрофотометрі з перетворенням Фур'є Bruker Tensor № 27 в області $400-4000\text{ см}^{-1}$ на таблетках, що були спресовані з KBr.

Магнітні моменти надпровідних купратів вимірювали на Фонеровському магнітометрі з вібруючим зразком (VSM). Записували петлі магнітного гістерезису при скануванні напруженості магнітного поля (до 8кЕ) і температури (від 5 К до точки повернення вище критичної температури зразка). Кількісний вміст кисню в досліджуваних зразках проводили методом хімічного аналізу та методом гравіметрії (шляхом відновлення зразків у струмі водню). Термогравіметричні дослідження проводили в діапазоні температур $20 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$ на повітрі, при цьому була

використана гравіметрична установка, яка дозволяє безупинно реєструвати масу в процесі термообробки.

У **третьому розділі** наведені результати по вибору оптимальних умов синтезу зразків, визначенню абсолютного вмісту кисню в легованих зразках, гравіметричних досліджень кисневої нестехіометрії, а також результати граничних составів областей гомогенності, легованих купратів $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$, де $R = Y, Nd, Sm, Gd$, в широкому інтервалі температур: від кімнатної до плавлення при ≈ 950 °С.

З метою встановлення оптимальних умов синтезу були проведені рентгенофазові дослідження шихти, яку прожарювали в інтервалі температур 880–930 °С на повітрі протягом різних проміжків часу. Синтез однофазних зразків нелегованих та легованих купратів досягався через 40 годин термообробки при температурі 910–920 °С з кількома проміжними перетираннями (рис.1).

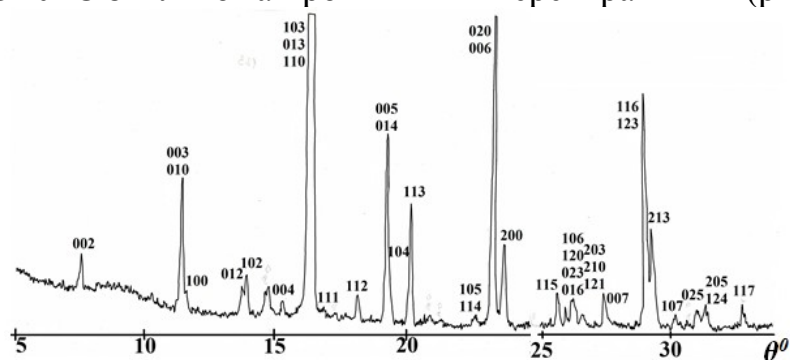


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма однофазного зразка $YBa_2Cu_3O_x$ після термообробки при 920 °С 40 год

На рис. 2 представлена мікрофотографія, отримана для синтезованого зразка $YBa_{1,90}Sm_{0,10}Cu_3O_x$. Структура гомогенізованого зразка досить однорідна й для неї характерні чітко ограновані зерна із чистими поверхнями. Вони розподілені в розмірах від 5 до 20 мкм. Дані локального електронно-зондового аналізу не виявили зерен іншого складу.

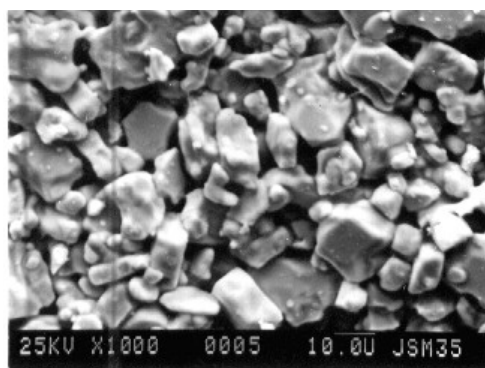


Рис. 2. СЕМ мікрофотографія синтезованого зразка $YBa_{1,90}Sm_{0,10}Cu_3O_x$

Зіставлення даних електронної мікроскопії, локального електронно-зондового аналізу й рентгенівської дифракції дозволило однозначно стверджувати, що склад синтезованих зразків відповідає фазі 123 без включень інших фаз.

Визначення абсолютного вмісту кисню в купратах проводили гравіметричним методом (табл. 1) і методом хімічного аналізу. Результати визначення абсолютного вмісту кисню двома методами показали, що для всіх

зразків незалежно від ступеня заміщення атомів барію РЗЕ спостерігається однакова тенденція: зі зміною ступеня заміщення у абсолютний вміст кисню x в зразках, загартованих від високих температур ($T = 900^\circ\text{C}$), практично не змінюється. Результати цих визначень були використані як реперні точки при обчисленнях кисневої стехіометрії зразків у широких інтервалах температур.

Таблиця 1

Результати визначення абсолютного вмісту кисню гравіметричним методом у зразках $\text{YBa}_{2-y}\text{R}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$, загартованих від $T = 900^\circ\text{C}$ і $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$

Хімічний склад купрата	Вміст кисню, x
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,96}\text{Nd}_{0,04}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,92}\text{Nd}_{0,08}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,96}\text{Sm}_{0,04}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,94}\text{Sm}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,92}\text{Sm}_{0,08}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,96}\text{Gd}_{0,04}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,40
$\text{YBa}_{1,94}\text{Gd}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,92}\text{Gd}_{0,08}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41
$\text{YBa}_{1,90}\text{Gd}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$	6,41

Межі областей гомогенності при легуванні купратів РЗЕ замість Ва визначені методом Вегарда та методом зникаючої фази. Зразки таких визначень наведені на рис. 3 і 4 відповідно.

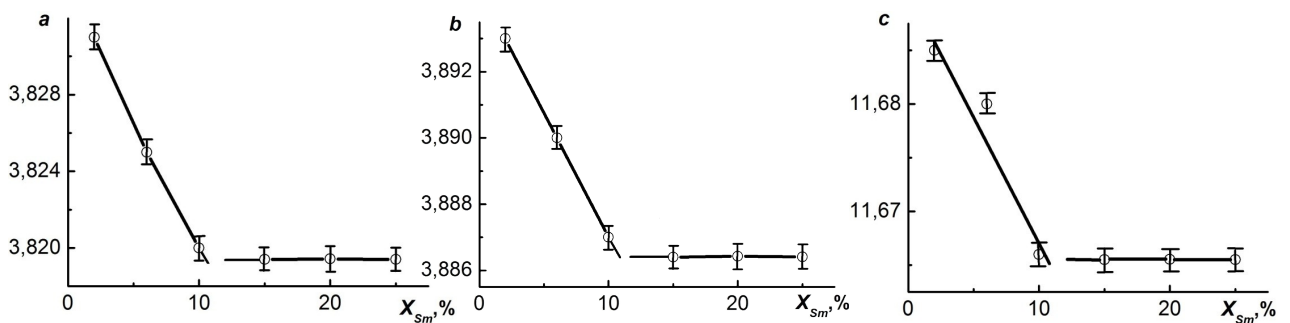


Рис. 3. Залежність параметрів елементарної комірки (a , b , c) від концентрації самарія в зразках $\text{YBa}_{2-y}\text{Sm}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$

Для температур синтезу $910 - 920^\circ\text{C}$ на повітрі знайдені такі граничні склади y_{max} областей гомогенності ($0 \leq y \leq y_{\text{max}}$) для купратів, легованих РЗЕ замість барію (або нестехіометричних по співвідношенню Y/Ba): $y_{\text{max}} = 0,12$ для Y; $y_{\text{max}} = 0,16$ для Nd; $y_{\text{max}} = 0,14$ для Sm; $y_{\text{max}} = 0,14$ для Gd.

Термогравіметричні дослідження дозволили одержати великий масив даних по кисневій нестехіометрії одержаних зразків.

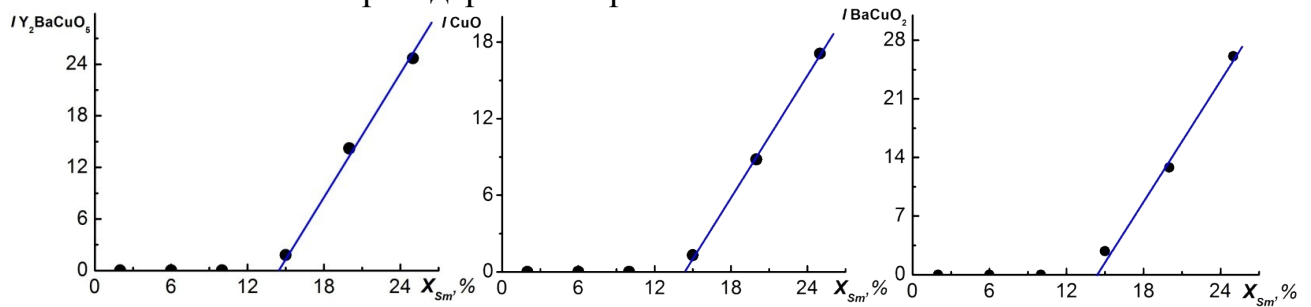


Рис. 4. Залежності інтенсивності піків домішкових фаз від концентрації самарія в зразках $YBa_{2-y}Sm_yCu_3O_x$

На рис. 5 показана залежність вмісту кисню x від температури для нелегованого зразка. Вміст кисню зменшується, починаючи з $400\text{ }^\circ\text{C}$. Оскільки окиснення є екзотермічним процесом, підвищення температури відповідає відновленню зразка. Величина x відтворюється в циклах нагріву й охолодження, не змінюється при ізотермічних витримках, що підтверджує рівноважний характер залежності на рис.5.

На відміну від цього, леговані зразки демонструють гістерезис – незвичайний в порівнянні з нелегованим купратом зсув кривих «нагрівання – охолодження», що залежить від температури й часу ізотермічних витримок. На рис. 6 показані криві охолодження легованих зразків. При швидкому охолодженні вміст кисню x змінюється по кривій В, яка практично повністю збігається із кривою для нелегованого зразка. Вміст кисню змінюється по тій же кривій В при охолодженні зразків від 900°C до $740\text{ }^\circ\text{C}$. Картина міняється при повільному охолодженні до граничної температури $T_{\text{гр1}} = 740^\circ\text{C}$. При $T \leq T_{\text{гр1}}$ спостерігається зсув від кривої В за рахунок додаткового повільного окиснення зразків $\Delta x = \gamma$. Максимальне додаткове окиснення при $740\text{ }^\circ\text{C}$ досягається за час порядку 24 год і для всіх досліджуваних зразків збігається з мольною кількістю введеного РЗЕ ($\gamma_{\text{max}} = y$).

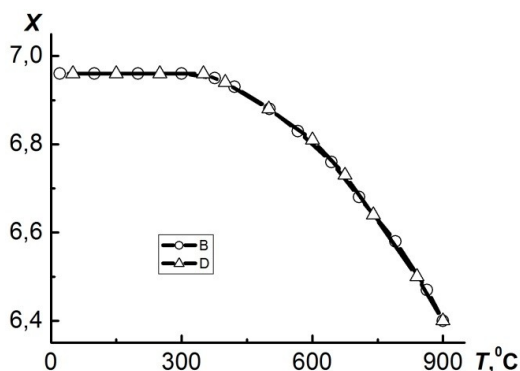


Рис. 5

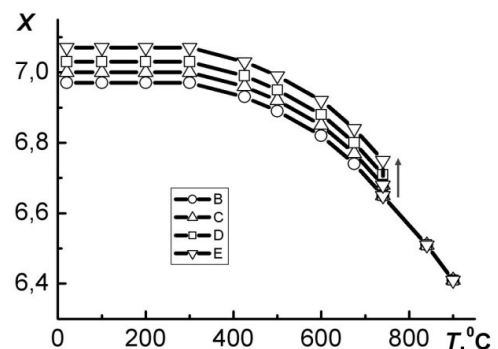


Рис.6

Рис. 5. Залежність вмісту кисню x від температури при нагріванні (крива В) і охолодженні (крива D) нелегованого зразка $YBa_2Cu_3O_x$ на повітрі

Рис. 6. Залежність вмісту кисню при охолодженні зразка $\text{YBa}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$.
Витримка протягом: В – 1 хв., С – 1 год., D – 10 год., Е – 24 год.

При швидких нагрівах (рис. 7) до 840°C зразки змінюють вміст кисню по кривій В. Картина міняється при нагріванні до граничної температури $T_{\text{гр}2} = 840^\circ\text{C}$. При $T \geq T_{\text{гр}2}$ спостерігається зсув від кривої В за рахунок додаткового повільного відновлення зразків. Повне відновлення ($\gamma = 0$) при 840°C досягається за час порядку 3 год (крива D).

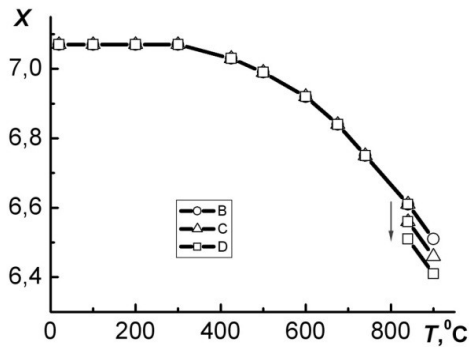


Рис.7

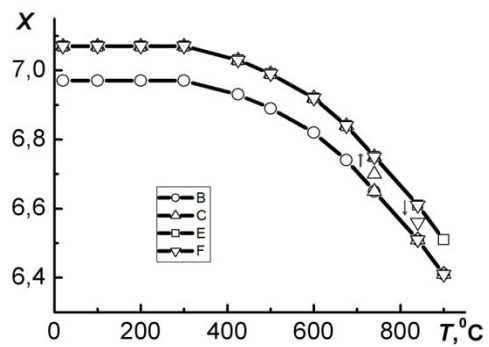


Рис.8

Рис. 7. Залежність вмісту кисню при нагріванні зразка $\text{YBa}_{1,90}\text{Gd}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$.
Витримка протягом: В – 1 хв., С – 1 год., D – 3 год.

Рис. 8. Загальний характер зміни вмісту кисню в зразку $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_x$.
Охолодження: В – по «швидкій», С – по «повільній» складовій.
Нагрівання: Е – по «швидкій», F – по «повільній» складовій.

Отримані результати свідчать про наявність у легованих зразках додаткової складової кисневої нестехіометрії. Можна говорити про дві складові слабкозв'язаного нестехіометричного кисню: звичайної «швидкої» δ і додаткової «повільної» γ . Тоді загальний вміст кисню в легованому купраті можна представити формулою: $x = 6 + \delta + \gamma$. Картина полоси можливої зміни «повільної» складової кисневої нестехіометрії при термоцикуванні зразка наведена на рис. 8. Показані граничні криві зміни вмісту кисню від температури, а також можливі ізотермічні переходи від мінімального до максимального значення «повільної» складової.

Величини максимального вмісту кисню x , отриманих на легованих зразках з $\gamma = \text{max}$ при низьких температурах ($T < 300^\circ\text{C}$), включаючи кімнатну, приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Величини максимального вмісту кисню x в легованих зразках при $T < 300^\circ\text{C}$

Ступінь заміщення	$\text{YBa}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$	$\text{YBa}_{2-y}\text{Sm}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$	$\text{YBa}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$
$y=0,02$	6,98	6,98	6,98
$y=0,04$	7,00	7,00	7,00
$y=0,06$	7,03	7,03	7,03
$y=0,08$	7,05	7,05	7,05
$y=0,1$	7,07	7,07	7,07

Результати свідчать про те, що при $T < 400^\circ\text{C}$ вміст кисню в зразках не є рівноважним, він перестає змінюватися при охолодженні, тому що «загартовується» від більш високих температур. В області температур від 400°C до $T_{\text{гр1}} = 740^\circ\text{C}$ на повітрі рівновага відповідає максимальному значенню $\gamma = y$. На повітрі в області температур вище $T_{\text{гр2}} = 840^\circ\text{C}$ при рівновазі $\gamma = 0$ загальний вміст кисню в купраті можна представити формулою: $x = b + \delta$, як у нелегованих зразках. А в інтервалі $T_{\text{гр1}} < T < T_{\text{гр2}}$ реалізуються метастабільні стани, які залежать від напрямку зміни термодинамічного параметра: $\gamma = y$ при збільшенні T від рівноваги при $T < T_{\text{гр1}}$ і $\gamma = 0$ при зниженні T від температур вищих, чим $T_{\text{гр2}}$.

У четвертому розділі наведені результати вивчення впливу катіонної й кисневої нестехіометрії на структурні параметри зразків і електрофізичні властивості купратів, дослідження кінетики релаксації кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення й відновлення купратів, а також запропонована кристалохімічна схема впровадження слабкозв'язаного кисню.

Спостерігається поступове зменшення параметрів елементарних комірок a , b , c купратів $\text{YBa}_{2-y}\text{R}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $0 < y \leq 0,10$) зі збільшенням ступеня заміщення атомів барію РЗЕ (табл. 3). Це пов'язано з меншими значеннями іонних радіусів катіонів РЗЕ у порівнянні з іонним радіусом Ba^{2+} .

Таблиця 3

Вплив катіонної нестехіометрії на структурні параметри зразків $\text{YBa}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$

Склад	Параметри кристалічних решіток			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$	3,830	3,901	11,705	174,88
$\text{YBa}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$	3,831	3,896	11,705	174,72
$\text{YBa}_{1,96}\text{Nd}_{0,04}\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$	3,828	3,898	11,682	174,30
$\text{YBa}_{1,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$	3,827	3,896	11,682	174,16
$\text{YBa}_{1,92}\text{Nd}_{0,08}\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$	3,825	3,896	11,676	173,99
$\text{YBa}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$	3,825	3,888	11,647	173,21

За даними рентгеноструктурного аналізу також були розраховані параметри кристалічних решіток зразка $\text{Y}_{1,10}\text{Ba}_{1,90}\text{Cu}_3\text{O}_x$ максимально окисненого ($T = 720^\circ\text{C}$, витримка 24 год) і максимально відновленого ($T = 900^\circ\text{C}$, витримка 3 год) за повільною складовою (табл. 4). В максимально окисненому ($\gamma = y$) зразку параметри елементарних комірок й обсяг елементарної комірки більше, ніж у максимально відновленому зразку купрата барія-ітрія ($\gamma = 0$).

Таблиця 4

Вплив повільної складової кисневої нестехіометрії на структурні параметри $\text{Y}_{1,10}\text{Ba}_{1,90}\text{Cu}_3\text{O}_x$

Склад	Параметри кристалічних решіток			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$

$Y_{1,10}Ba_{1,90}Cu_3O_{7,07}$ ($720\text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma = 0,1$)	3,834	3,906	11,716	175,45
$Y_{1,10}Ba_{1,90}Cu_3O_{6,97}$ ($900\text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma = 0$)	3,825	3,896	11,697	174,31

Спостережувану закономірність можна пояснити тим, що в максимально окисненому зразку, на відміну від максимально відновленого через впровадження в базисну площину додаткової кількості «повільного» слабкозв'язаного кисню збільшується вміст елементарної комірки, відповідно збільшуються її параметри.

Для кількісної конкретизації уявлень про «повільну» нестехіометрію була вивчена кінетика ізотермічного окислення і відновлення по «повільній» складовій кисневої нестехіометрії відповідно при $T_{гр1} = 740\text{ }^\circ\text{C}$ і $T_{гр2} = 840\text{ }^\circ\text{C}$ на зразку $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_3O_x$ у вигляді пластини. З відомого аналітичного розв'язку рівняння дифузії для зразка у вигляді пластини товщиною δ :

$$c(z, \tau) = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[\frac{(2n+1)\pi z}{\delta} \right] \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D \tau}{\delta^2} \right] \right\}$$

інтегруванням по координаті для регулярного режиму ($n = 0$) дифузії одержали наступне кінетичне рівняння:

$$\ln |m_k - m| = \text{const} - \frac{\pi^2 D}{\delta^2} \tau$$

Коефіцієнти дифузії кисню D були розраховані з нахилів ($\text{tg}\alpha$) прямолінійних кінетичних залежностей у координатах $\ln |m_k - m| - \tau$ (рис. 9). Вони виявилися значно менше, чим відомі літературні дані для звичайної, «швидкої» складовій кисневої нестехіометрії нелегованого купрата 123 (табл. 5).

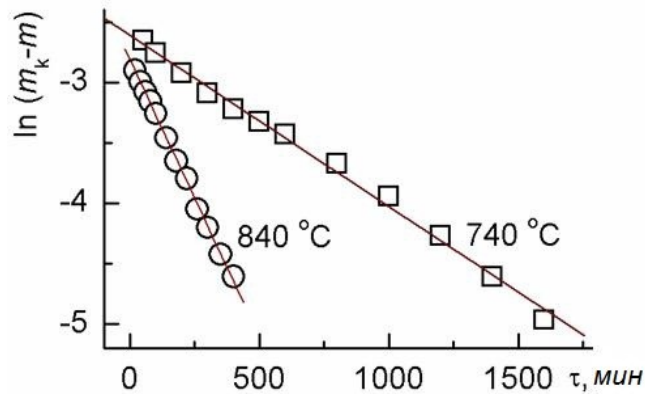


Рис. 9. Кінетика окиснення при $740\text{ }^\circ\text{C}$ і відновлення при $840\text{ }^\circ\text{C}$ по «повільній» складовій слабкозв'язаного кисню для зразка $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_3O_x$

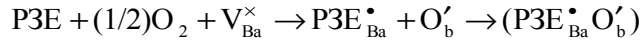
Таблиця 5

Порівняння знайдених коефіцієнтів дифузії D і енергій активації E_A з літературними даними

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Параметри дифузії кисню			
	розраховані		за літер. даними	
	$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$E_A, \text{ кДж/моль}$	$D, \text{ м}^2/\text{с}$	$E_A, \text{ кДж/моль}$
740	$2,4 \cdot 10^{-12}$	110	$1,13 \cdot 10^{-10}$	24

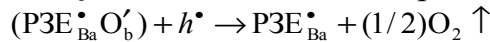
840	$7,8 \cdot 10^{-12}$		$8,7 \cdot 10^{-11}$

Отримані результати гравіметричних досліджень відповідають наступній схемі заміщення барію рідкісноземельними елементами РЗЕ:



що припускає компенсацію при $T \leq 740^{\circ}\text{C}$ домішкових донорних центрів $\text{РЗЕ}_{\text{Ba}}^{\bullet}$ додатковою кількістю слабкозв'язаного кисню O'_{b} у ступені окиснення -1, уведеного в базисну площину елементарної комірки купрата.

При відновленні вище $T_{\text{гр}2}$ поглинається електронна дірка:



Входження кисню в базисну площину елементарної комірки кристалічної решітки купрату підтверджується також ІЧ-спектрами. В ІЧ-спектрах з'являються полоси поглинання в області частот $575\text{--}585 \text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням $\text{Cu}\text{--}\text{O}$, а слабкі полоси поглинання в області частот 805 і 860 см^{-1} можуть бути пов'язані з входженням слабкозв'язаного кисню O'_{b} в базисну площину елементарної комірки кристалічної решітки купрата.

Наведені вище рівняння враховують можливість ступеня окиснення -1 для атомів кисню в слабкозв'язаному кисні. Вона впливає із установленого співвідношення $\gamma = y$ або $[\text{РЗЕ}_{\text{Ba}}^{\bullet}] = [\text{O}'_{\text{b}}]$. Присутність кисню в ступені окиснення -1 у надпровідниковому купраті барія-ітрія була виявлена рентгенівськими абсорбційними й фотоелектронними спектрами зразків купрата барія-ітрія з різним вмістом кисню. Локалізація дірки на кисні чітко видна на фотоелектронних спектрах (рис. 10), що складаються із двох піків з максимумами при 529 еВ (O^{2-}) і 531 еВ (O^{\bullet}). Атоми O^{\bullet} спостерігаються на зразках як з «швидким», так і з «повільним» слабкозв'язаним киснем. При цьому, інтенсивність піка O^{\bullet} зростає зі збільшенням вмісту кисню в купраті.

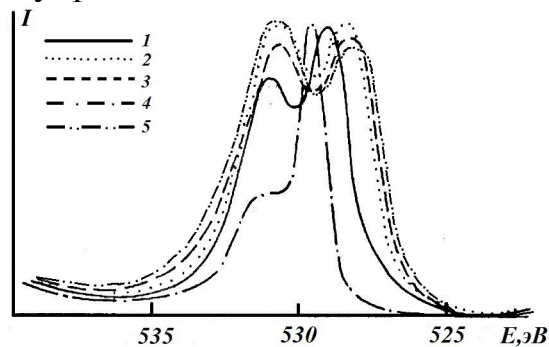


Рис. 10. Рентгенівські фотоелектронні спектри O1s зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,40}$ (1), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,60}$ (2), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$ (3), CuO (4), $\text{YBa}_{1,90}\text{Nd}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_{7,07}$ (5)

Отримані дані дозволили відтворити таку кристалохімічну модель входження додаткового слабкозв'язаного кисню O'_{b} у кристалічну решітку купрата (рис. 11). Додаткові атоми слабкозв'язаного кисню O'_{b} в орторомбічній структурі купрата барія-ітрія займають вільні позиції уздовж осі b і блокують колії легкої дифузії у

базисних площинах, які показані пунктирною стрілкою на рисунку. Атоми РЗЕ заміщають лежачі в сусідніх атомних площинах атоми барію, що й компенсують їхній кисень, утворюючи асоціати ($\text{PZЕ}_{\text{Ba}} \cdot \text{O}_{\text{b}}'$). Цим він перекриває колії швидкої дифузії для найближчих атомів кисню. Ці два фактори приводять до значного вповільнення дифузії кисню, що й пояснює появу «повільної» складової кисневої нестехіометрії.

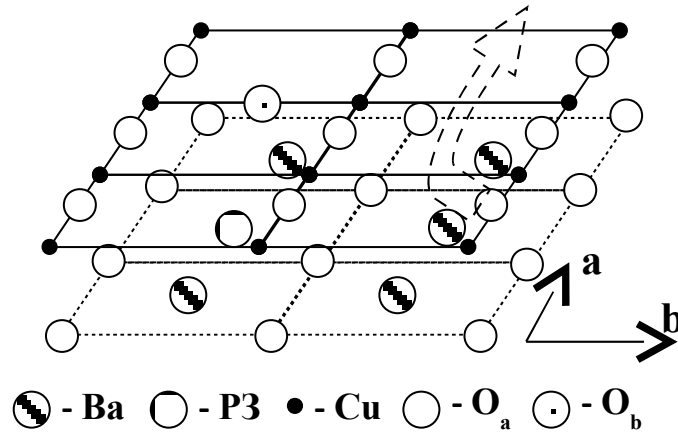


Рис. 11. Модель блокування колій швидкої дифузії кисню атомами кисню O_b' , координованими домішковими атомами PZЕ_{Ba}

Виявлення незвичайної «повільної» складової кисневої нестехіометрії в легованих ВТНП-купратах надає значну актуальність вивченню її впливу на електрофізичні властивості легованих зразків. Магнітні моменти зразків з мінімальним вмістом «повільного» кисню ($\gamma = 0$) $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_{7,07}$ (I) і з максимальним ($\gamma = 0,10$) $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ (II) були вивчені в магнітометрі з вібруючим зразком при скануванні магнітного поля і температури.

На рис. 12 наведені отримані температурні залежності магнітного моменту зразків I і II у циклах нагрів–охолодження. Дві гілки гістерезисної кривої зустрічаються в точці, яка відповідає критичній температурі T_c . Критична температура зразка I дорівнює $T_c(\text{I}) = 93,4$ К у порівнянні з $T_c(\text{II}) = 91,7$ К для зразка II. Таким чином, максимізація вмісту "повільного" слабкозв'язаного кисню ($\gamma_{\text{max}} = 0,10$) дозволяє дещо збільшити T_c .

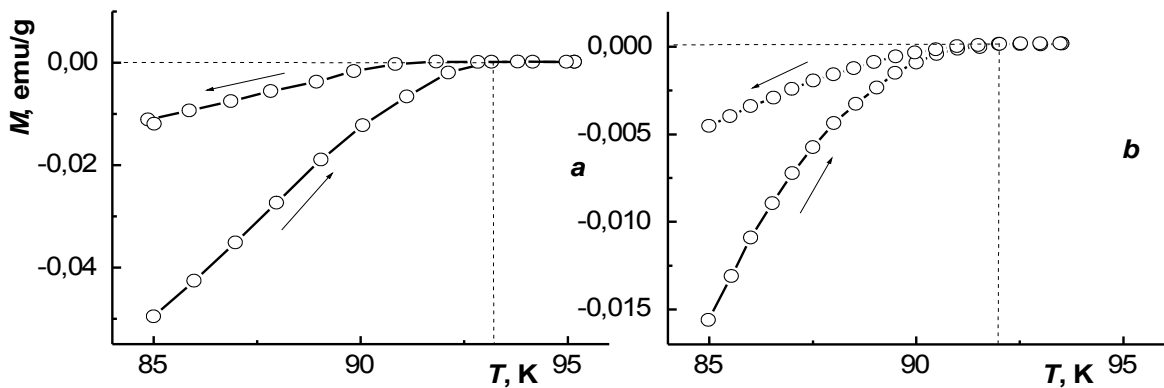


Рис. 12. Температурні залежності магнітного моменту зразків I (a) і II (b) у циклах нагрів–охолодження

Петлі магнітного гістерезису, що були зняті при різних температурах у полях до 8кЕ (рис. 13) дозволяють оцінити внутрізеренну густину критичного струму J_{cg} , що згідно з уявленнями моделі Біна пропорційна ширині петлі гістерезису.

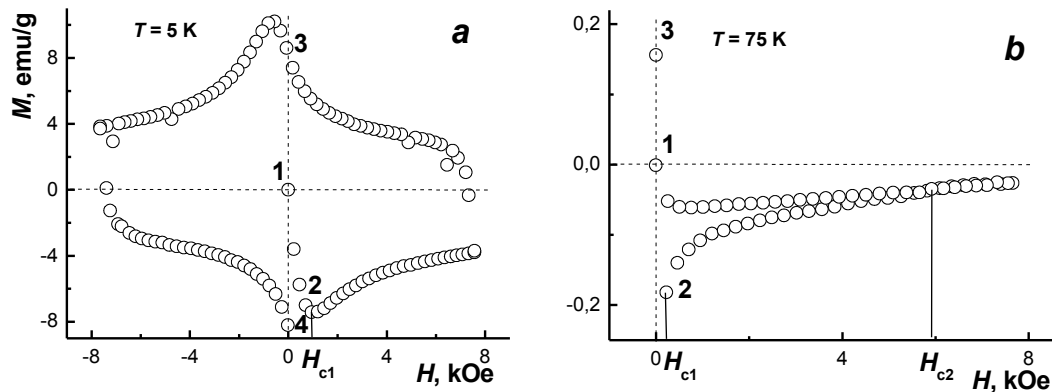


Рис. 13. Петля й напівпетля магнітного гістерезису в $\text{YBa}_{1,90}\text{Sm}_{0,10}\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ при різних температурах, К: а – 5; б – 75.

На рис. 14 розраховані значення густини критичного струму (у логарифмічній шкалі) представлені у вигляді графіка залежності J_c від магнітного поля H при різних температурах для зразка I і II.

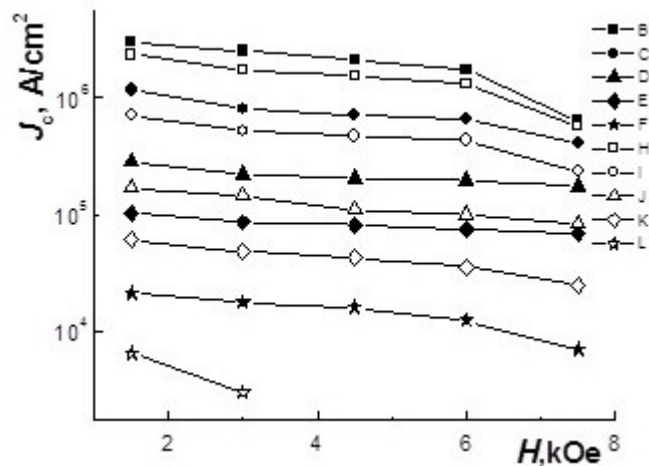


Рис. 14. Внутрізеренна густина критичного струму J_{cg} у зразках I (пофарбовані символи) і II (незабарвлені символи) під різними областями H і температур, К: В, Н – 5; С, І – 15; D, J – 35; Е, К – 55; F, L – 75.

Густина критичного струму при всіх температурах й магнітних полях вище в зразку I приблизно у 2 рази й більше. Це порівняння показує перевагу ВТНП зразків, повністю окиснених відносно "повільної" складової кисневої нестехіометрії. У зразку I внутрізеренна густина критичного струму при 5 К у низькому магнітному полі склала $J_c \approx 3 \cdot 10^6$ А/см². Таким чином, додаткове окиснення, знайдене в купратах з катіонною нестехіометрією через гетеровалентного заміщення, приводить до деякого підвищення критичної температури й густини критичної струму в керамічних зразках, тим самим поліпшуючи їх надпровідні властивості.

ВИСНОВКИ

1. Уточнені умови твердофазного синтезу й синтезовані однофазні й однорідні по складу зерен полікристалічні тверді розчини купрата барія-ітрія, леговані рідкісноземельними елементами $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$ ($y=0-0,30$)). Встановлений фазовий склад проміжних продуктів синтезу.

2. Визначені області гомогенності нестехіометричних по катіонах і легованих купратів у досліджуваних системах. При температурі синтезу $910-920^\circ\text{C}$ граничний склад y_{max} змінюється від 0,12 до 0,16 у міру збільшення іонного радіуса РЗЕ. Встановлено, що у фазах $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ зі збільшенням ступеня заміщення у параметри елементарних комірок зменшуються. Це узгоджується з меншими значеннями іонних радіусів катіонів РЗЕ в порівнянні з іонним радіусом Ba^{2+} .

3. Вперше виявлена наявність у купраті барія-ітрія, легованого РЗЕ, додаткової складової кисневої нестехіометрії, яка відрізняється від звичайно спостережуваної в нелегованих зразках енергією зв'язку й швидкістю релаксації. Слід розрізняти дві складові слабкозв'язаного нестехіометричного кисню в купратах: звичайної «швидкої» δ і додаткової «повільної» γ , якщо загальний вміст кисню представити формулою: $x = 6 + \delta + \gamma$. Залежно від умов синтезу зразків величина γ може змінюватися в межах $0 \leq \gamma \leq y$.

4. Визначена область температур, у якій можлива зміна вмісту кисню при окисненні або відновленні зразків за рахунок «повільної» складової й смуга можливих значень x при термоцикуванні зразків. Встановлено, що максимальне окиснення по «повільній» складовій до $\gamma = y$ на повітрі відбувається тільки при $T < T_{cp1} = 740^\circ\text{C}$, а максимальне відновлення до $\gamma = 0$ – при $T > T_{cp2} = 840^\circ\text{C}$.

На повітрі в області температур до T_{cp1} рівновага відповідає максимальному значенню $\gamma = y$. В області температур вище T_{cp2} при рівновазі $\gamma = 0$ і загальний вміст кисню в купраті можна представити формулою: $x = 6 + \delta$, як в нелегованих зразках. У інтервалі $T_{cp1} < T < T_{cp2}$ реалізуються метастабільні стани, які залежать від напряму зміни термодинамічного параметра: $\gamma = y$ при збільшенні T від рівноваги при $T < T_{cp1}$ і $\gamma = 0$ при зниженні T від температур вище T_{cp2} .

5. Досліджена кінетика релаксації кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення й відновлення зразків купратів, нестехіометричних за катіонами. Розраховані коефіцієнти дифузії для додаткової «повільної» складової кисневої стехіометрії виявилися значно (більш, ніж на порядок величини) менше, ніж відомі дані для звичайної «швидкої» складової нелегованого купрата 123.

6. Виявлені загальні закономірності «повільної» кисневої нестехіометрії й результати рентгенівської електронної спектроскопії дозволили запропонувати кристалохімічну модель входження слабкозв'язаного кисню O_b' у кристалічну решітку купрата. Слабкозв'язаний кисень O_b' , компенсуючий домішкові донорні центри РЗЕ є «повільною» складовою кисневої нестехіометрії γ . Додаткові атоми кисню O_b' у ступені окиснення -1 в орторомбічній структурі купрату барія-ітрію займають вільні позиції уздовж осі b і блокують шляхи легкої дифузії (інтеркаляції) в базисних площинах (001).

7. Додаткове окиснення по «повільній» складовій у купратах з катіонною нестехіометрією приводить до підвищення критичної температури й внутрізеренної густини критичного струму в нетекстурованих керамічних зразках, тим самим поліпшуючи їх надпровідні властивості.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Приседський В.В., **Машкіна Н.В.** Квазіхімічний аналіз утворення і рівноваг точкових дефектів у кристалах типу $AB_2Cu_3O_x$ // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2008. – Вип.137 (11). – С. 28–35. (Особистий внесок здобувача: теоретичний аналіз точкового розупорядкування фаз зі структурою купрата барія-ітрію, складання квазіхімічних реакцій утворення дефектів в купраті барію-ітрію і відповідних їм рівнянь рівноваги).

2. Приседський В.В., **Маркова Н.В.**, Волкова О.І., Удодов І.О. Слабкозв'язаний кисень у купраті барію-ітрію, легованому самарієм (6 ат.%) // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – Вип. 13 (152). – С.18–24. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, хімічний аналіз зразків, інтерпретація результатів рентгенофазового і термогравіметричних досліджень).

3. Приседский В.В., Удодов И.А., **Маркова Н.В.**, Мыслик И.В. Кислородная стехиометрия твердых растворов $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2011. – Вип.17 (187). – С. 54–58. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, участь в інтерпретації результатів дослідження).

4. Приседський В.В., **Маркова Н.В.**, Удодов І.О., Волкова О.І. Два типи слабо зв'язаного кисню в купраті барію-ітрію, легованому самарієм // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 5. – С. 396–401. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, хімічний аналіз зразків, інтерпретація результатів рентгенофазового і термогравіметричних досліджень).

5. **Маркова Н.В.**, Приседский В.В. Слабо связанный кислород в купрате бария-иттрия, нестехиометричном по катионам и легированном Nd, Sm, Gd // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2012. – Вип.18 (198). – С. 28–35. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, інтерпретація результатів рентгенофазового і термогравіметричних досліджень).

6. **Машкіна Н.В.**, Приседский В.В., Волкова Е.И. Изучение кислородной стехиометрии керамического купрата $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ // Зб. доповідей V Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів». Донецьк: ДонНТУ. – 2006. – С. 112–113. (Особистий внесок здобувача: синтез керамічного купрата, проведення термогравіметричних досліджень, підготовка тез).

7. **Машкіна Н.В.**, Приседский В.В., Волкова Е.И. Экологически безопасный синтез и природа кислородной нестехиометрии в купрате $YBa_{1,94}Sm_{0,06}Cu_{2,995}Li_{0,005}O_x$ // Зб. доповідей VI Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне

використання природних ресурсів». Донецьк: ДонНТУ. – 2007. – Т. 2. – С. 122–123. (Особистий внесок здобувача: синтез керамічного купрата, хімічний аналіз, проведення термогравіметричних досліджень, підготовка тез та доповіді).

8. **Маркова Н.В.**, В.В. Приседський Слабкозв'язаний кисень у купраті барію-ітрію, легованому самарієм // Зб. доповідей VIII Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів». Донецьк: ДонНТУ. – 2009. – Т. 2. – С. 104–105. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, інтерпретація результатів рентгенофазового дослідження, підготовка тез та доповіді).

9. **Маркова Н.В.**, Приседский В.В. Квазіхімічний аналіз можливих відхилень від стехіометрії і стійких точечних дефектів в купраті барія-ітрію // Зб. доповідей IX Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів». Донецьк: ДонНТУ. – 2010. – С.136–137. (Особистий внесок здобувача: теоретичний аналіз точкового розупорядкування фаз зі структурою купрата барія-ітрію, складання квазіхімічних реакцій утворення дефектів в купраті барію-ітрію і відповідних їм рівнянь рівноваги).

10. **Маркова Н.В.**, Приседский В.В. Термодинаміка реакцій утворення і рівноваги точечних дефектів в купраті барія-ітрію // Сб. докладів Міжнародної наукової конференції «Хімічна термодинаміка. Фазові рівноваги і термодинамічні характеристики компонентів». Донецьк: ДонНТУ. – 2010. – С. 51–53. (Особистий внесок здобувача: теоретичний аналіз квазіхімічних реакцій утворення дефектів в купраті барію-ітрію і відповідних їм рівнянь рівноваги, підготовка тез та доповіді).

11. Приседський В.В., **Маркова Н.В.** Два типи релаксації слабо зв'язаного кисню в купраті барію-ітрію, нестехіометричному за катіонами // Зб. доповідей Міжнародної конференції «Прикладна фізико-неорганічна хімія». Севастополь, Україна. – 2011. – С. 56. (Особистий внесок здобувача: синтез матеріалів, хімічний аналіз зразків, інтерпретація результатів рентгенофазового і термогравіметричних досліджень).

12. Удодов І.А., Приседский В.В., **Маркова Н.В.** Кислородна стехіометрія і властивості $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ // Зб. доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Функціональні й конструкційні матеріали». Донецьк, Україна. – 2011. – С. 35 (Особистий внесок здобувача: участь в інтерпретації результатів дослідження та оформленні тез).

АНОТАЦІЇ

Маркова Н.В. Слабкозв'язаний кисень у купраті барію-ітрію, легованому РЗЕ.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Донецький національний технічний університет, м. Донецьк, 2013.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей кисневої нестехіометрії у твердих розчинах надпровідних купратів, що одночасно леговані або нестехіометричні за співвідношенням катіонів.

В роботі уточнені умови твердофазного синтезу й синтезовані однофазні тверді розчини купрата барія-ітрія, леговані РЗЕ $\text{YBa}_{2-y}\text{R}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Визначені області гомогенності нестехіометричних по катіонах і легованих купратів у досліджуваних системах.

Вперше виявлена наявність у купраті барія-ітрія, легованого РЗЕ, додаткової складової кисневої нестехіометрії, яка відрізняється від звичайно спостережуваної в нелегованих зразках енергією зв'язку й швидкістю релаксації. Слід розрізняти дві складові слабкозв'язаного нестехіометричного кисню в купратах: звичайної «швидкої» δ і додаткової «повільної» γ , якщо загальний вміст кисню представити формулою: $x = 6 + \delta + \gamma$. Визначена область температур, у якій можлива зміна вмісту кисню при окисненні або відновленні зразків за рахунок «повільної» складової й смуга можливих значень x при термоциклуванні зразків.

Досліджено механізм і кінетика релаксації кисневої нестехіометрії в процесах ізотермічного окиснення й відновлення зразків купратів, нестехіометричних по катіонах. Розроблена модель впровадження слабкозв'язаного кисню у кристалічну решітку купрата. Встановлено, що додаткове окиснення по «повільній» складовій у купратах до підвищення критичної температури й внутрізеренної густини критичного струму в нетекстурованих керамічних зразках.

Ключові слова: купрат барію-ітрію, киснева стехіометрія, тверді розчини, область гомогенності, ступінь заміщення, рідкісноземельні елементи.

Маркова Н.В. Слабосвязанный кислород в купрате бария-иттрия, легированном РЗЭ.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, 2013.

Диссертация посвящена установлению закономерностей кислородной нестехиометрии в твердых растворах сверхпроводящих купратов, одновременно легированных или нестехиометричных по соотношению катионов.

В работе уточнены условия твердофазного синтеза и синтезированы однофазные твердые растворы купрата бария-иттрия, легированные редкоземельными элементами $\text{YBa}_{2-y}\text{R}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Определены области гомогенности купратов в исследуемых системах: при температуре синтеза 910-920 °С предельный состав u_{max} изменяется от 0,12 до 0,16 по мере увеличения ионного радиуса РЗЭ. Впервые выявлено наличие в купрате бария-иттрия, легированного РЗЭ, дополнительной составляющей кислородной нестехиометрии, которая отличается от обычно наблюдаемой в нелегированных образцах энергией связи и скоростью релаксации. Следует различать две составляющие слабосвязанного нестехиометрического кислорода в купратах: обычной «быстрой» δ и дополнительной «медленной» γ , если общее содержание кислорода представить

формулой: $x = 6 + \delta + \gamma$. В зависимости от условий получения образцов величина γ может изменяться в пределах $0 \leq \gamma \leq y$. Определена область температур, в которой возможно изменение содержания кислорода при окислении или восстановлении образцов за счет «медленной» составляющей. Установлено, что максимальное окисление по «медленной» составляющей до $\gamma = y$ на воздухе происходит при $T < T_{sp1} = 740$ °С, а максимальное восстановление до $\gamma = 0$ – при $T > T_{sp2} = 840$ °С.

Исследован механизм и кинетика релаксации кислородной нестехиометрии в процессах изотермического окисления и восстановления образцов купратов, нестехиометричных по катионам. Рассчитанные коэффициенты диффузии для дополнительной «медленной» составляющей кислородной стехиометрии оказались значительно меньше, чем известные данные для обычной «быстрой» составляющей нелегированного купрата 123. Разработана модель внедрения слабосвязанного кислорода в кристаллическую решетку купрата. Установлено, что дополнительное окисление по «медленной» составляющей в купратах с катионной нестехиометрией приводит к повышению критической температуры и внутризеренной плотности критического тока в нетекстурированных керамических образцах.

Ключевые слова: купрат бария-иттрия, кислородная стехиометрия, твердые растворы, область гомогенности, степень замещения, редкоземельные элементы.

Markova N.V. Weakly bound oxygen in barium-yttrium cuprate doped with REE. The dissertation on competition of scientific degree of Cand.Chem.Sci. on a speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Donetsk national technical university, Donetsk, 2013.

The dissertation is devoted to a study of features of oxygen nonstoichiometry in solid solutions of superconducting cuprates, doped with RE elements or nonstoichiometric in cations.

The conditions of solid-state synthesis of doped and nonstoichiometric cuprates are optimized. The limits of homogeneity fields in the systems $YBa_{2-y}R_yCu_3O_x$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$) are defined.

For the first time the presence in barium-yttrium cuprate doped with RE of an additional component of oxygen nonstoichiometry which differs from usually observed in undoped samples in binding energy and in the rate of diffusion in crystal lattices is revealed. It is necessary to distinguish two unlike components of weakly bound oxygen in nonstoichiometric cuprates: usual “quick” δ and additional “slow” γ if to express the general content of oxygen with a formula: $x = 6 + \delta + \gamma$. The area of temperatures in which a change of the oxygen content at oxidation or reduction of samples at the expense of a "slow" component is possible and also a strip of possible values x when thermocycling samples are defined.

The mechanism and kinetics of relaxation of oxygen nonstoichiometry in the processes of isothermal oxidation and reduction of samples nonstoichiometric in cations is investigated. Excess oxidation found in cuprates with cation nonstoichiometry due to heterovalent doping may be of practical interest due to somewhat higher T_c and critical current density in ceramic specimens.

Keywords: barium-yttrium cuprate, oxygen stoichiometry, solid solutions, homogeneity area, replacement degree, rare-earth elements.