

КИСЛОРОДНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ И СВОЙСТВА  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ *Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ*

Методами гравиметрии, рентгенофазового и химического анализа проведены исследования кислородной стехиометрии  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  в области температур 350 – 900 °С и парциальных давлений кислорода  $1 \cdot 10^3$  –  $1 \cdot 10^5$  Па. Изучены зависимости парциальных термодинамических свойств от содержания кислорода в  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ .

**Ключевые слова:** купрат бария-лантана  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ , кислородная стехиометрия, парциальные термодинамические свойства.

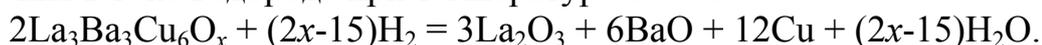
*By means of gravimetry, X-ray diffraction and chemical analysis oxygen stoichiometry of  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  in the range of 350 – 900 °C and oxygen partial pressure  $1 \cdot 10^3$  –  $1 \cdot 10^5$  Pa has been studied. The dependence of partial thermodynamic properties on oxygen content in  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  have been also studied.*

**Key words:** barium-lanthanum cuprate  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ , oxygen stoichiometry, partial thermodynamic properties.

Кислородная стехиометрия в значительной степени предопределяет как физико-химические, так и электрофизические свойства лантансодержащих купратов состава  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ . В этой связи актуальной представляется задача исследования равновесной  $P_{\text{O}_2}$  –  $T$  фазовой диаграммы купрата  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. К настоящему времени детальному изучению равновесного содержания кислорода в  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  посвящена всего лишь одна работа [1]. Однако, данные работы [1] ( $x_{\text{max}}=14,12$ ) по определению абсолютного содержания кислорода в предельно окисленных образцах заметно расходятся с данными более ранних исследований [2, 3] ( $x_{\text{max}}=14,6$  и  $x_{\text{max}}=14,22$  соответственно).

Синтез образцов  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  проводили по обычной керамической технологии при температуре  $910 \pm 5$  °С на воздухе. В качестве основного метода исследования кислородной стехиометрии, наряду с методами РФА и химического анализа, применяли метод гравиметрии [4, 5].

Абсолютное содержание кислорода в образцах определяли методом восстановления в токе водорода при температуре 870 °С:



На основе гравиметрических исследований установлено, что общий характер зависимости содержания кислорода от температуры и парциального давления кислорода для  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  подобен таковому для  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и других фаз состава  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . На основе гравиметрических данных построена  $P_{\text{O}_2}$  –  $T$  фазовая диаграмма и определена зависимость парциальной энтальпии кислорода от содержания кислорода (рис.1) в купрате  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ .

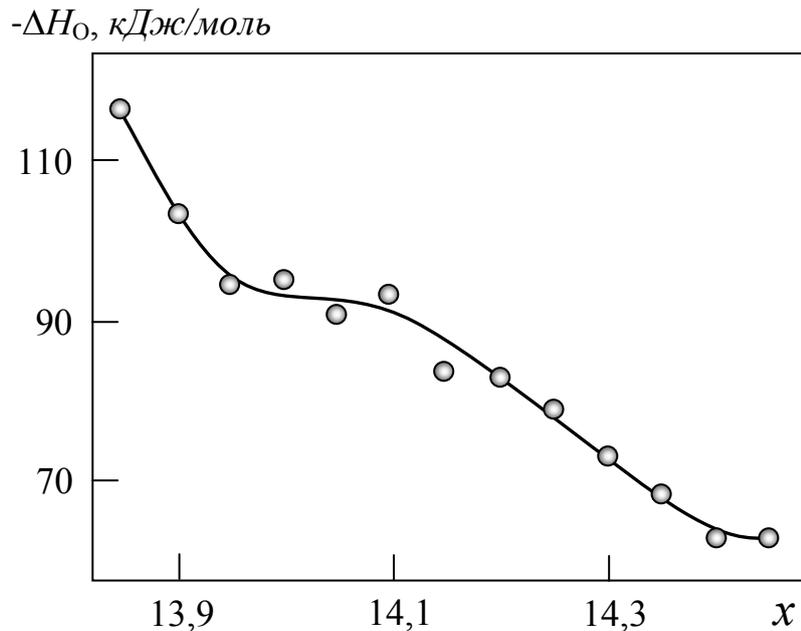


Рис. 1. Зависимость парциальной энтальпии кислорода  $\Delta H_O$  от содержания кислорода в купрате  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ .

В результате проведенных исследований, таким образом была изучена кислородная стехиометрия  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  в области температур 350 – 900 °С и парциальных давлений кислорода  $1 \cdot 10^3$  -  $1 \cdot 10^5$  Па. Установлено, что минимальное содержание кислорода в  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  соответствует значению  $x_{\min}=13,84 \pm 0,01$ , а максимальное –  $x_{\max}=14,56 \pm 0,01$ . Рассчитано значение парциальной энтальпии кислорода ( $\Delta H_O = 0,5 \cdot \{\Delta \ln(P_{\text{O}_2})/\Delta(1/T)\}$ ), которая в пределах изученной области гомогенности  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$  изменяется от  $-116,5 \pm 1,4$  кДж/моль при  $x=13,85$  до  $-65,5 \pm 5$  кДж/моль при  $x=14,45$ .

### Литература

1. М.В. Патракеев, А.А. Лахтин, И.А. Леонидов, А.В. Николаев, В.Л. Кожевников Термодинамика окисления  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$ // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69, №3. – С.403–407.
2. С.С. Torardi, Е.М. McCarron, М.А. Subramanian, А.В. Sleight and D.E. Cox Structure of  $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ // Materials Research Bulletin. – 1987. – V.22, № 11. – P. 1563–1571.
3. Kunio Suzuki, Masaki Ichihara, Shin Takeuchi, Hiroyuki Takeya and Humihiko Takei Microstructures in a Twinned Single Crystal of Tetragonal  $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.11}$ // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V.27. – P. L814–L816.
4. В.В. Приседский, И.А. Удодов  $p(\text{O}_2) - T$  фазовый разрез диаграммы купрата бария–лантана  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Украинский химический журнал. – 2002. – Т.68, №2. – С.98–101.
5. І.О. Удодов, В.В. Приседський, І.В. Мнускіна, Д.І. Іваненко Синтез і киснева стехіометрія купратів  $\text{Y}_{1-y}\text{La}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – Вип.12 (144). Донецьк: ДонНТУ. – 2009. – С.74-80.