

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

**ПИЛИПЕНКО АНАСТАСІЯ ОЛЕГІВНА**

УДК 546.43`56`64+538.945

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВТНП СПОЛУК  
В СИСТЕМІ Ln-Ba-Cu-O**

02.00.01 – неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Київ - 2019**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Неділько Сергій Андрійович**,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка МОН України,  
професор кафедри неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Кириллов Святослав Олександрович**,  
Міжвідомче відділення електрохімічної  
енергетики НАН України, м. Київ,  
директор

кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
**В'юнов Олег Іванович**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
НАН України ім. В.І. Вернадського, м. Київ,  
старший науковий співробітник

Захист відбудеться "20" травня 2019 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою:

01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58, зал 12.

Автореферат розісланий "16" квітня 2019 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03  
доктор хімічних наук, професор

О. В. Іщенко



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** На сьогоднішній день створення нових функціональних матеріалів, а також покращення різноманітних властивостей вже існуючих сполук – одна із основних задач сучасної хімії. При одержанні сучасних матеріалів з необхідними електрофізичними, каталітичними чи магнітними властивостями, значне місце займають складнооксидні речовини зі структурою перовськіту на основі 3d-перехідних металів та рідкоземельних елементів. Високотемпературні надпровідні матеріали на основі купруму мають структурно-чутливі функціональні характеристики і залишаються не тільки складними та недостатньо вивченими, а й найбільш перспективними для практичного та фундаментального вивчення.

Надпровідна фаза Y-123, була відкрита ще в 1986 році, їй присвячена значна кількість досліджень, включаючи різноманітні типи заміщень в катіонній та аніонній підрешітці. У наукових роботах такого типу досягнуто значних результатів щодо підвищення критичної температури переходу в надпровідний стан, тому цей факт дає великі надії і на подальше вивчення даної фази. В свою чергу, фази Y-358 та Y-257 не є остаточно вивченими, оскільки досі потребує узгодження питання щодо просторової групи, параметрів кристалічної решітки даних сполук, кисневого індексу, а тим більше кристалічної структури, та багато дослідників ставлять під питання їх існування.

Отже, доцільним є розв'язання даних проблем для подальшого розвитку досліджень в галузі надпровідних сполук системи Ln-Ba-Cu-O, адже надпровідні фази Y-358 та Y-257 показали вищі температури переходу у надпровідний стан, ніж вже давно відомі сполуки даної системи, тому актуальним є вивчення властивостей цих сполук, вдосконалення умов синтезу та спроба заміщення атому ітрію на лантаніди з близькими іонними радіусами.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.**

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у рамках держбюджетних тем: “Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціональних матеріалів” (номер державної реєстрації 0111U005046, 2011-2015 р.) і “Синтез та дослідження складнооксидних та різнометалічних координаційних сполук як основи нових поліфункціональних матеріалів” (номер державної реєстрації 0116U002560, 2016-2018 р.)

### **Мета та задачі дослідження.**

Мета даної роботи полягала в оптимізації методу синтезу для нових надпровідних сполук в системі Ln-Ba-Cu-O, проведенні досліджень їх властивостей, визначенні кисневої нестехіометрії сполук, встановленні кристалографічних параметрів та впливу заміщень в катіонній підрешітці на електрофізичні властивості.

Для вирішення даної мети необхідно виконати такі задачі:

1. Вивчити процеси фазоутворення для вдосконалення та розробки методів синтезу нових надпровідних складнооксидних сполук;
2. Підібрати оптимальний метод синтезу;
3. Синтезувати надпровідні сполуки складу:  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ ,  $Y_2Ba_5Cu_7O_{15+\delta}$  та заміщені сполуки  $Ln_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $Ln_2Ba_5Cu_7O_{15+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho).

4. Дослідити фазовий склад одержаних сполук;
5. Встановити кристалографічні параметри сполук та їх морфологічні характеристики;
6. Встановити кисневу нестехіометрію досліджуваних сполук;
7. Виявити залежність властивостей одержаних фаз від методу їх синтезу;
8. Дослідити вплив заміщень на надпровідні властивості сполук;
9. Дослідити надпровідні властивості синтезованих купратів.

**Об'єкт дослідження:** складнооксидні надпровідні купрати в системі Ln-Ba-Cu-O.

**Предмет дослідження:** синтез надпровідних сполук в системі Ln-Ba-Cu-O, фазовий склад, киснева нестехіометрія, електрофізичні властивості та кристалографічні параметри.

**Методи дослідження.**

ІЧ-спектроскопічні дослідження (забезпечення контролю над твердофазною реакцією, позбавлення газоподібних продуктів розкладу та досягнення повноти взаємодії), термічний аналіз (вивчення процесів розкладу реакційної шихти, визначення температур кристалізації необхідних фаз та виявлення оптимальних умов термообробки зразків), рентгенофазовий аналіз (визначення параметрів кристалічної комірки, фазового складу одержаних сполук, контроль кристалізації фаз в одержаних зразках, а також розрахунки розмірів частинок синтезованих порошків та величин мікрореформацій кристалічної решітки); електронно-мікроскопічні дослідження (встановлення морфології та розмірів часток синтезованих полікристалічних зразків), електрофізичні дослідження (вимірювання питомого електричного опору одержаних сполук та аналіз їх надпровідних властивостей), титриметричні дослідження (встановлення вмісту відповідних металів у вихідних речовинах; визначення оксигенового індексу сполук та середнього ступеню окислення купруму).

**Наукова новизна отриманих результатів.**

Найвагомішими та достовірними результатами, які характеризують наукову новизну роботи і особистий внесок автора, вважати такі:

*Вперше:* Запропоновано оптимальний метод синтезу для досліджуваних сполук, а саме – золь-гель технологія. Синтезовано двома різними методами складнооксидні купрати валового складу:  $\text{Ln}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $\text{Ln}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). Досліджено фазовий склад зразків:  $\text{Ln}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $\text{Ln}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). Встановлено, що для більшості зразків основна надпровідна фаза Ln-358 кристалізується в орторомбічній сингонії (*пр. гр. Pmm2*). Вивчено морфологію та розмір часток для досліджуваних сполук. Вперше, для даного типу сполук, розраховані розміри зерен із застосуванням дифракційних методів аналізу.

Результати трьох методів визначення розмірів, показали, що розмір частинок дещо залежить від методу синтезу, однак порівняно вузький розподіл за розмірами в межах одного методу синтезу зберігається. Значення мікрореформації кристалічної решітки для зразків зростає в ряду: зразок одержаний золь-гель технологією (ЗГ-зразок) – зразок одержаний твердофазним синтезом (ТФ-зразок) – зразок одержаний сумісним осадженням гідрокарбонатів (СОГ-зразок).

Досліджено електрофізичні властивості купратів:  $\text{Ln}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $\text{Ln}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) і показано, що зразки, які кристалізуються в орторомбічній сингонії, мають надпровідні температури вище температури кипіння рідкого азоту. Прослідковано вплив заміщень ітрію на електрофізичні властивості, фазовий склад, кисневу нестехіометрію та кристалографічні параметри досліджуваних фаз. Залежності параметрів елементарних комірок одержаних фаз від ефективних іонних радіусів лантаноїдів демонструють лінійний прямо пропорційний характер. Зі збільшенням радіусу лантаноїдів спостерігається зменшення параметрів орторомбічності системи, що призводить до погіршення надпровідних характеристик зразків. Для зразків: Y-358, Gd-358, Gd-257 вдалось досягнути температури переходу в надпровідний стан, навіть вищі, ніж для Y-123, а саме (95 К, 94 К, 93 К відповідно).

*Набув подальшого розвитку:* золь-гель синтез для ВТНП сполук в системі Ln-Ba-Cu-O.

*Удосконалено:* методики одержання надпровідних купратів в системі Ln-Ba-Cu-O шляхом оптимізації умов проведення синтезу із застосуванням термічного, ІЧ-спектроскопічного та рентгенофазового аналізу.

***Практичне значення отриманих результатів:***

Вдосконалено та оптимізовано методики синтезу для нових надпровідних сполук та встановлено найбільш оптимальний спосіб одержання ВТНП фаз в системі Ln-Ba-Cu-O. Вивчено процеси фазоутворення надпровідних складнооксидних сполук, в результаті чого отримано надпровідні сполуки з критичними температурами, що лежать в межах 80-95 К. Встановлено залежність властивостей одержаних зразків від методу їх синтезу, досліджено фазовий склад одержаних зразків, киснева нестехіометрія та вплив видозмін в катіонній підрешітці на фізико-хімічні властивості. Визначено розміри частинок в порошкоподібних зразках, застосовуючи не тільки скануючи електронну мікроскопію, а й рентгенографічні дослідження. Отже, дане дослідження має нерозривний зв'язок з практичними задачами, тому що отримані результати мають велике значення у вирішенні проблеми вдосконалення функціональних властивостей надпровідних сполук. Адже, високотемпературні надпровідники мають широке використання в багатьох галузях науки і техніки. Так, ВТНП застосовують для створення надпровідних датчиків та вимірювачів, фільтрів для мобільної мережі, обчислювальної техніки, деталей для космічної техніки, кабелів для передачі енергії, двигунів, електромоторів, надпровідних магнітів та трансформаторів, а також застосування в енергетиці та військовій техніці.

***Особистий внесок здобувача.***

Автор самостійно отримав усі практичні та теоретичні результати досліджень, що винесені для захисту. Здобувач особисто займався пошуком, аналізом та систематизацією літературних даних для дисертаційної роботи.

Крім того, усі результати одержані за допомогою різноманітних фізико-хімічних досліджень (аналіз термічних досліджень, ІЧ-спектрів та фазового складу зразків, розрахунок параметрів елементарних комірок, обробка мікрофотографій, розрахунки розмірів зерен, аналіз електрофізичних властивостей тощо) було проаналізовано і оброблено автором самостійно.

Мету дисертаційного дослідження, його завдання та тему було обрано спільно з науковим керівником доктором хімічних наук, професором Неділько Сергієм Андрійовичем. План роботи, методика експериментів та інтерпретація одержаних результатів були обговорені разом з науковим керівником теми та науковими співробітниками к.х.н. Дзязько О.Г. та к.х.н. Фесич І.В.

**Апробація результатів дисертації.** Одержані результати оприлюднено та обговорено на: XVI Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2015); двоє тез (усна та стендова) представлені на міжнародній конференції у Львові: The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Львів, 2015); XVII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2016); IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», та отримано диплом за кращу стендову доповідь (Вінниця, 2016); VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2016» (Харків – 2016); XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016); NAP2017: 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties '2017 (Одеса, 2017); 2018 IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology, (Kyiv, 2018); XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених до 100-річчя заснування Національної академії наук України (XX UCIC, Дніпро, 2018).

**Публікації.** Найголовніші результати експериментів дисертаційної роботи опубліковано у 8 статтях наукових фахових журналів чотири з яких входять до наукометричних баз даних Scopus та/або Web of Science, та представлено в 8 тезах доповідей на конференціях вітчизняного та міжнародного значення.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, що нараховує 196 найменувань. Загальний обсяг дисертації складає 195 сторінок. Дисертація містить 80 рисунків і 34 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображене наукове та практичне значення отриманих результатів.

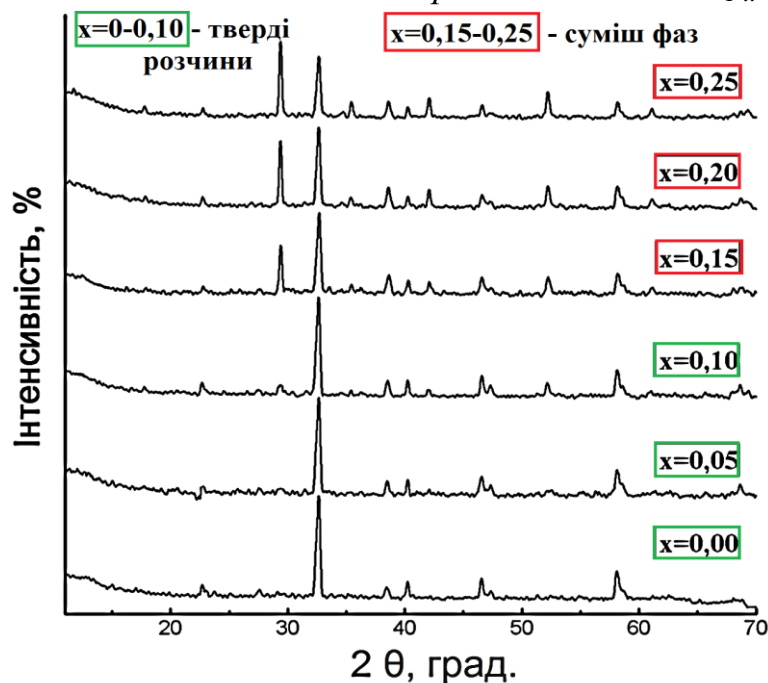
У **першому розділі** представлено аналіз даних літератури за темою дисертаційної роботи. Обговорено структурні особливості надпровідних купратів в системі Ln-Ba-Cu-O, основні методи синтезу для досліджуваних сполук, систематизовано дані про заміщення в фазі Y-123, а також фізико-хімічні дослідження нових надпровідників Y-358 та Y-257. Показано, що властивості купратних перовськітоподібних фаз залежать від ізоморфних заміщень композицій, збільшення аніонної чи катіонної нестехіометрії. Проаналізовано перспективи подальших досліджень в даному напрямку, а також можливості практичного застосування.

У **другому розділі** представлені реагенти, які використовувались при синтезі досліджуваних зразків. Обґрунтовано та наведено методики синтезу об'єктів дослідження. Описано експериментальні методи досліджень складнооксидних надпровідних сполук: хімічний, рентгенофазовий, термічний та ІЧ-спектроскопічний аналізи, електронна мікроскопія, дослідження електрофізичних характеристик.

Наведено методику йодометричного титрування для визначення середнього ступеня окиснення купруму та кисневого індексу зразків. Представлено методики розрахунків розмірів мікрочастинок із застосуванням рентгенографічного аналізу, а саме за методами Вільямсона-Холла та Шеррера.

У **третьому розділі** наведено результати синтезу та дослідження властивостей зразків складу  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ), які вивчали для можливості стабілізації та спроби поліпшення надпровідних властивостей.

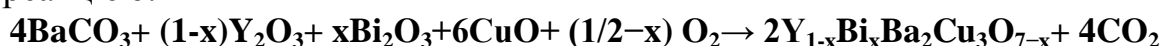
*Синтез зразків в системі  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ).*



**Рис. 1.** Кінцеві дифрактограми зразків  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  після 100 год при  $800^\circ C$  та 7 год при  $400^\circ C$

Відсутність карбонатів свідчить повноту взаємодії твердих реагентів.

Твердофазний метод синтезу зразків у системі  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  здійснювали за хімічною реакцією:



За допомогою рентгенофазового аналізу було встановлено, що тверді розчини утворюються при вмісті бісмуту не більше 10 мольних % (рис. 1) та мають перовськітоподібну структуру з дещо деформованою орторомбічною коміркою.

При збільшенні вмісту бісмуту утворюється суміш фаз, що складаються з основної фази Y-123 та домішкових фаз:  $Ba_2YBiO_6$  та  $CuO$ .

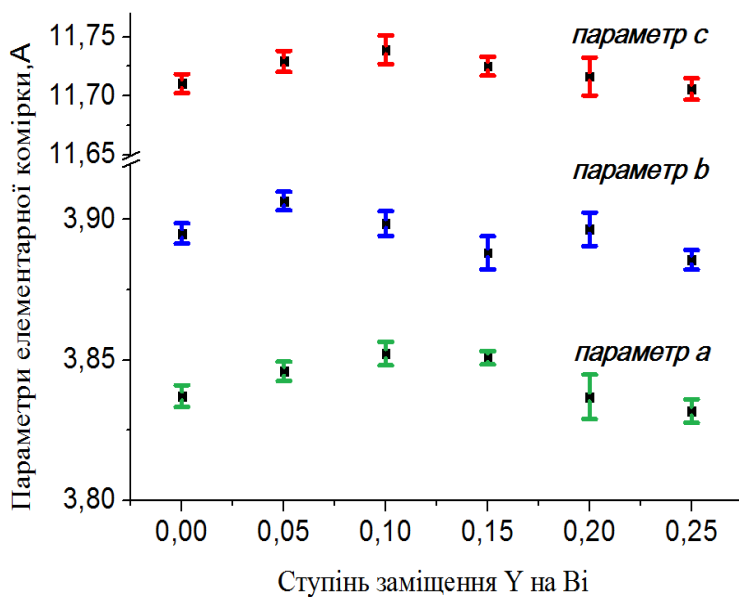
Результати йодометричного титрування показали, що кисневий індекс ( $7-\delta$ ) однофазних зразків лежить в інтервалі: 6,65-6,71. Для неодноразних зразків значення кисневого індексу знаходяться в межах 6,64-6,60. Спостерігається зменшення вмісту оксигену для зразків, що містять домішкові фази  $Ba_2YBiO_6$  та  $CuO$ .

Зміна параметрів елементарних комірок від ступеню заміщення ітрію на бісмут демонструє для твердих розчинів  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  збільшення розмірів параметрів комірки зі збільшенням ступеню заміщення (рис. 2).

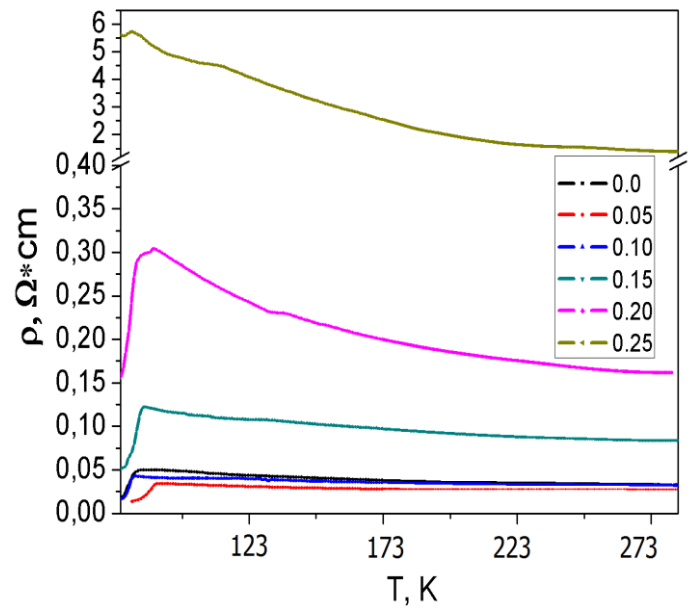
Спираючись на режими термообробки у попередніх роботах, а також відомості про термодинамічні дані по окисленню систем перехідних металів  $MeO-O_2$  ( $Me - Mn, Co, Ni, Cu$ ) і за допомогою термічного, ІЧ-спектроскопічного аналізів, визначено оптимальні умови одержання даних зразків та метод їх синтезу, що становили: 100 годин при  $800^\circ C$  та окиснення в потоці кисню при  $400^\circ C$  впродовж 7 годин.

На початкових етапах реакційна суміш містить значну кількість карбонатів, тому, у даному випадку, класичний твердофазний метод обумовлює контроль над вмістом карбонатів у шихті сполук.

Результати досліджень електричних властивостей показали (рис. 3), що при заміщенні ітрію понад 10%, резистивні характеристики керамічного продукту погіршуються, опір зразків при кімнатній температурі більший в порівнянні з чистим Y-123, а  $T_c$ (кінцева) зменшується при збільшенні вмісту  $Ba_2YBiO_6$ . При зниженні температури питомий опір зразків з  $x=0,20$ ;  $0,25$  має слабку напівпровідникову залежність. Натомість, зразки з  $x=0\div 0,15$  демонструють металічний характер провідності. Висока електропровідність зразків з  $x=0$  та  $x=0,05$  може бути зумовлена внеском провідності на міжкристалічних зернах за рахунок їх високої дисперсності. Таким чином, заміщення Y на Bi хоча і призводить до неоднорідності фазової структури, але суттєво не погіршує надпровідні властивості.



**Рис. 2.** Параметри елементарної комірки фази Y-123 для зразків з різним ступенем заміщення Y на Bi.



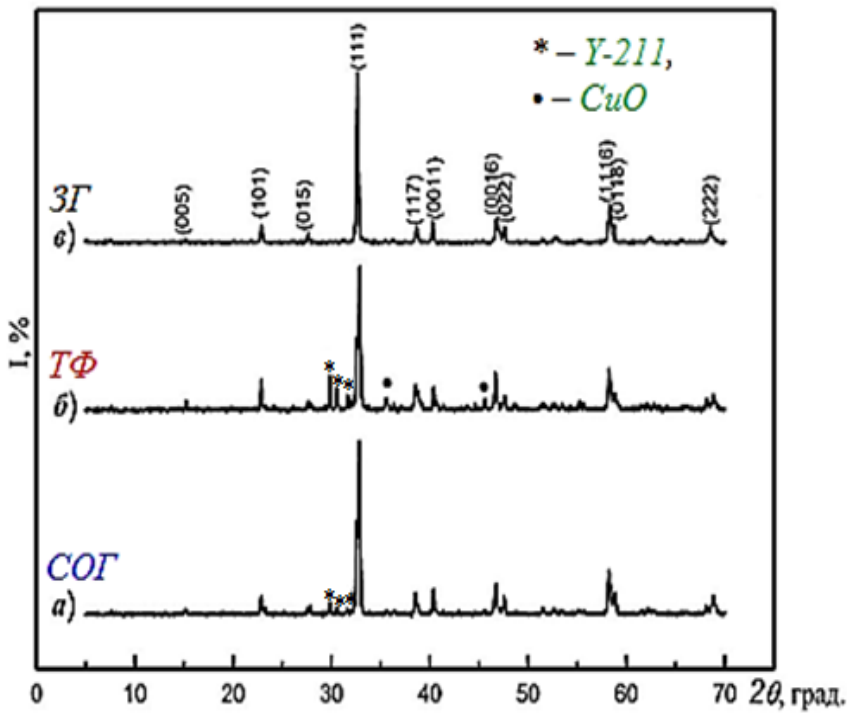
**Рис. 3.** Залежність питомого опору зразків  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$ ) від температури

Результати скануючого електронного мікроскопа підтвердили однофазність зразків в межах вмісту бісмуту:  $x=0\div 0,10$ . Крім того спостерігається незначне збільшення розмірів мікрокристалітів зі збільшенням ступеня заміщення.

Кристалічна структура для твердих розчинів системи  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ізоструктурна до фази Y-123 та зі збільшенням  $x$  відбувається зниження вмісту кисню, що зумовлює до зменшення орторомбічної деформації решітки, що призводить до погіршення надпровідних характеристик.

У четвертому розділі представлено синтез та дослідження надпровідної перовскітоподібної фази  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  та її аналогів із заміщенням ітрію на лантаніди (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). Процеси фазоутворення та визначення оптимальних режимів термообробки встановлювали за допомогою термічного та ІЧ-спектроскопічного аналізу.





**Рис. 4.** Дифрактограми зразків  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ , одержаних різними методами домішкових фаз (див. Рис. 4, а). При цьому для зразків одержаних СОГ та ТФ методами зафіксовано наявність піків, віднесених до Y-211 (JCPDS-PDF-2 картка № 80-0770) і CuO (JCPDS-PDF-2 картка № 65-2309).

Наявність Y-211 фази на поверхні таблетованих зразків, а також на стінках тигля, в якому проводився синтез, вказує на дифузний механізм розкладання шихти. За даними порошкової рентгенівської дифракції встановлено, що у всіх зразках основна фаза Y-358 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $Pmm2$ ). Індексуння рефлексів на дифрактограмах і розрахунок кристалографічних параметрів показали, що значення  $a$  і  $b$  для трьох зразків близькі до відповідних значень періодів кристалічної решітки надпровідної фази Y-123, а параметр  $c$  для Y-358- приблизно втричі більше параметра  $c$ , для Y-123, що добре узгоджується з літературними даними (табл.1).

За допомогою йодометричного титрування встановлено кисневий індекс зразків та середній ступінь окиснення купруму. Так, для зразків ЗГ і ТФ середній ступінь окиснення купруму  $n = 2,20$ , в той час як для зразка СОГ  $n = 2,18$ .

**Таблиця 1.** Фазовий складі параметри елементарної комірки зразків Y-358.

Зразок	Наявність домішкових фаз, %	Параметри елементарної комірки			
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
ТФ	6% Y211	3,850(1)	3,921(1)	31,033(6)	468,5(1)
СОГ	17% Y-211, 8% CuO	3,817(6)	3,905(6)	31,123(4)	464,0(2)
ЗГ	—	3,849(2)	3,923(2)	31,055(9)	468,9(8)

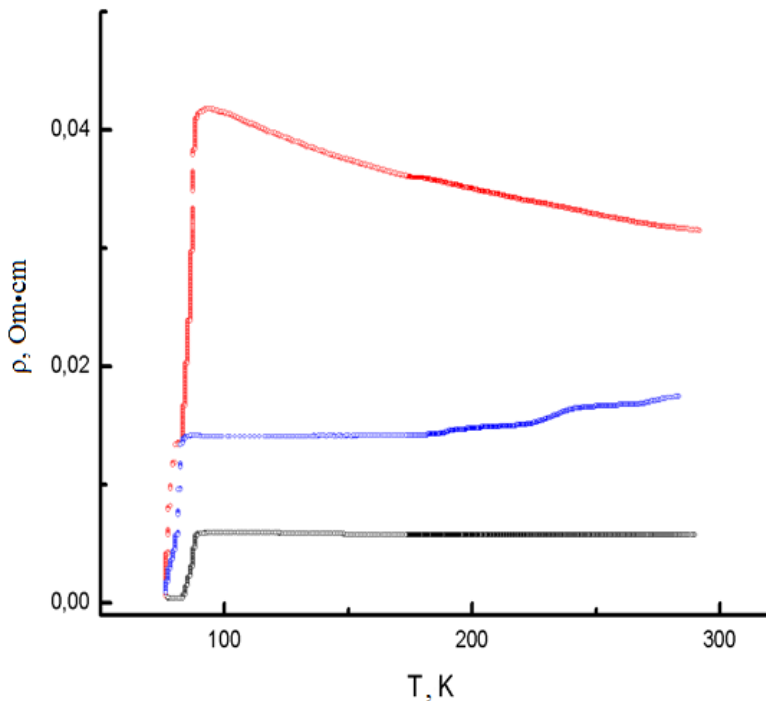
Синтез та дослідження Y-358. З метою встановлення оптимального методу синтезу зразки одержано трьома способами: сумісним осадженням, золь-гель технологією (ЗГ) та твердофазним методом (ТФ). Застосовували сумісне осадження гідроксокарбонатів (СОГ) і гідроксооксалатів, проте, використовуючи оксалатну кислоту, як осаджувач, одержати однофазні зразки не вдалося.

За результатами РФА встановлено, що однофазним є тільки ЗГ-зразок, для якого на дифрактограмі не спостерігається наявність дифракційних рефлексів

Виходячи з принципу електронейтральності, формула розрахунку загального вмісту кисню ( $y \equiv 18 + \delta$ ) для купрата набуває такого вигляду:

$$3 \cdot (+3) + 5 \cdot (+2) + 8 \cdot (+n) + y \cdot (-2) = 0 \Rightarrow y = (1/2) \cdot [8 \cdot n + 19],$$

тобто для зразка ТФ і ЗГ величина  $y = 18,30$ , а для СОГ -  $y = 18,22$ . Зменшення загального кисневого індексу  $y$ , середнього ступеня окиснення міді  $\text{Cu}^{n+}$ , що спостерігається для зразка СОГ, може бути обумовлено зарядовим розупорядкуванням в катіонних і кисневих підгратках структури Y-358.



**Рис. 5.** Температурні залежності питомого електричного опору для сполуки  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ , одержаного ТФ (червоний), СОГ (синій) і ЗГ технологією (чорний)

На рис. 5, наведено графік температурної залежності питомого опору зразка отриманого трьома різними методами. У нормальному стані (при кімнатних температурах, до моменту переходу в надпровідний стан) питомий опір  $\rho$  зразка СОГ практично не змінюється з температурою, проте має слабку напівпровідникову залежність ( $d\rho / dT < 0$ ) зі значенням при кімнатній температурі –  $3,15 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . У свою чергу, для надпровідних купратів, отриманих методами хімічної гомогенізації (СОГ і ЗГ) величина менше і становить  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  і  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , відповідно. Крім того, зразки ТФ і ЗГ демонструють металевий характер

провідності при  $T < T_c$  ( $d\rho / dT \geq 0$ ).

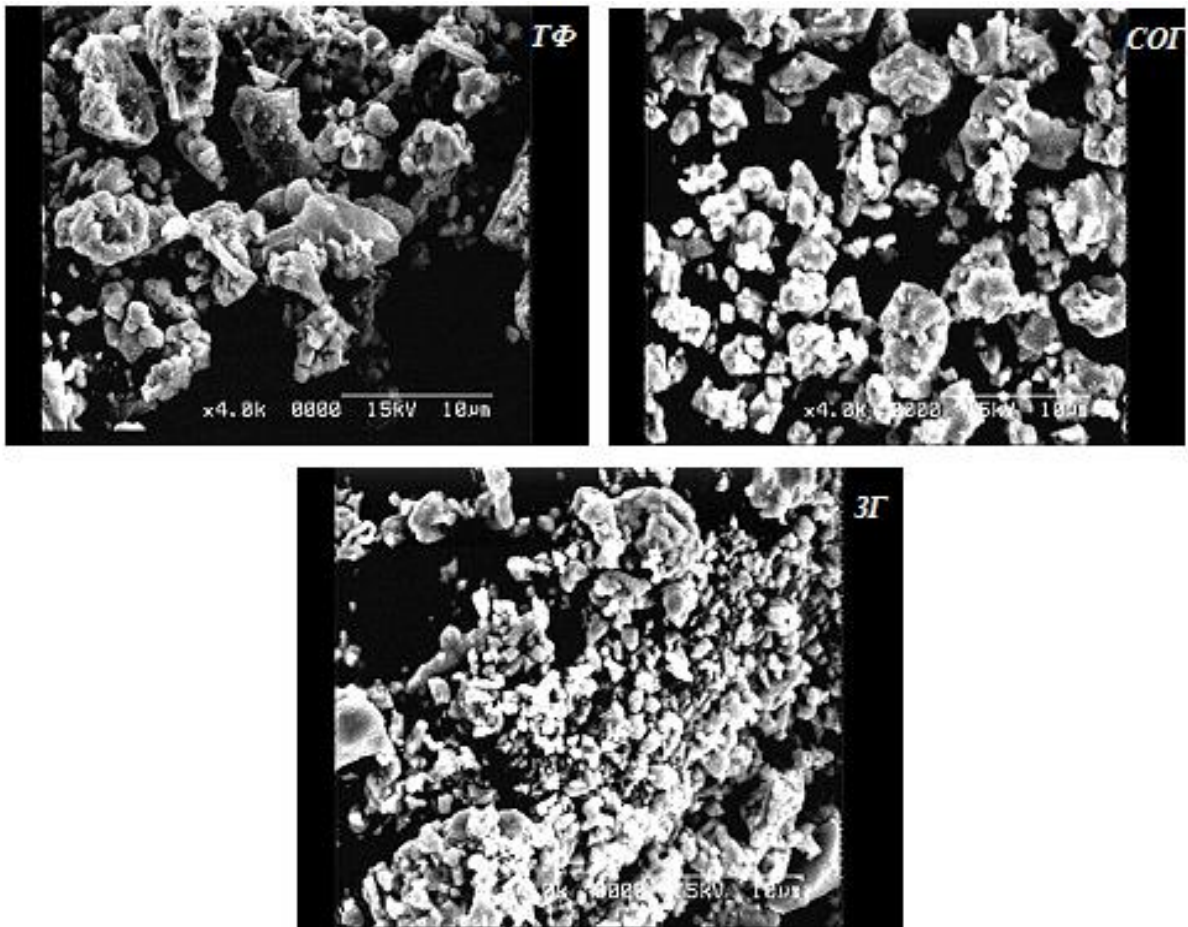
Висока електропровідність зразків СОГ і ЗГ може бути обумовлена внеском провідності на міжкристалічних зернах за рахунок їх високої дисперсності.

Дані низькотемпературного вимірювання питомого електричного опору свідчать про те, що температура початку переходу в надпровідний стан  $T_{c(\text{on})} = 87 \text{ K}$  для зразка СОГ значно нижче в порівнянні із зразками ТФ і ЗГ, для яких  $T_{c(\text{on})} = 92 \text{ K}$  і  $95 \text{ K}$ , відповідно.

Найвища температура початку переходу в надпровідний стан у зразка, отриманого ЗГ технологією, може бути обумовлена однофазністю даного зразка, завдяки хімічній гомогенізації на молекулярному рівні на стадії отримання.

Аналіз графічних залежностей питомого опору показав, що величина ширини надпровідного переходу  $\Delta T_c$  для  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$  становить 10, 15 і 11 K для зразків ТФ, СОГ і ЗГ відповідно.

*Дослідження морфології  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$  за допомогою SEM, методів Шеррера та Вільямсона-Холла.*



**Рис. 6.** Мікрофотографії сполуки  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$  (скануючий електронний мікроскоп X40000)

Результати, отримані скануючим електронним мікроскопом (рис. 6), мають той самий порядок величин, як і в двох інших методах, однак не є тотожним. Таку різницю можна пояснити здатністю даних зразків до агрегації та агломерації, таким чином, реальні мікрочастинки можуть мати менші розміри. Дисперсні частинки синтезованих складних надпровідних купратів виявляють агрегативну нестійкість.

Аналіз отриманих даних за трьома методами визначення розмірів, показав, що розмір частинок дещо відрізняється під впливом різних методів синтезу, однак порівняно вузький розподіл за розмірами в межах одного методу синтезу зберігається. Значення мікродеформації для зразків знаходяться в межах одного порядку, проте мають різні значення, так мікродеформації кристалічної решітки для зразків зростають в ряду: ЗГ-зразок - ТФ-зразок-СОГ-зразок:  $1 \cdot 10^{-5}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  -  $6 \cdot 10^{-5}$ . Цей факт корелює з результатами рентгенофазового аналізу, адже найбільше домішок в зразку одержаному СОГ, менше у твердофазному зразку, отже домішки призводять до збільшення мікродеформації.

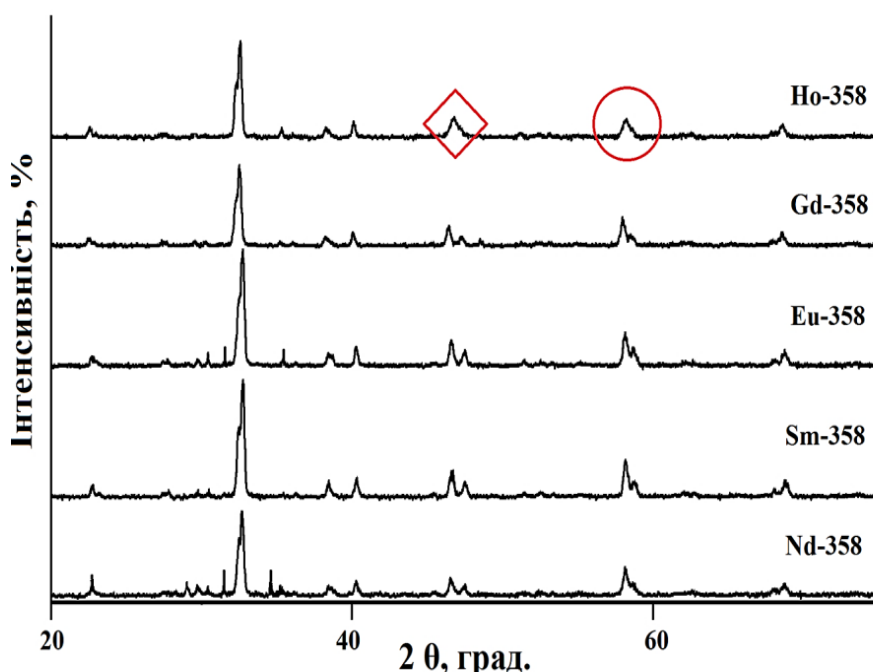
**Табл. 2.** Результати визначення розмірів частинок надпровідного купрату  $Y_3Ba_5Cu_8O_x$  одержаного різними методами

Метод розрахунку розмірів мікрочастинок	Зразок ЗГ Середній розмір мікрочастинок, < $d$ , $\mu\text{m}$ >	Зразок СОГ Середній розмір мікрочастинок, < $d$ , $\mu\text{m}$ >	Зразок ТФ Середній розмір мікрочастинок, < $d$ , $\mu\text{m}$ >
Скануюча електронна мікроскопія	0,5	1,0	2,0
Метод Вільямсона-Холла	0,63	1,89	2,86
Метод Шеррера	0,55	1,20	2,14

Синтез та дослідження Ln-358 (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). Після успішного одержання надпровідної фази Y-358, для продовження досліджень в системі Ln-Ba-Cu-O нами було проведено твердофазний і золь-гель синтези її рідкоземельних аналогів. СОГ не використовували, адже зразки одержані цим методом показали гірші результати.

Результати РФА (рис. 7) зразків отриманих ТФ-методом показали, що по аналогії з фазою Y-358, в зразках: Nd-358, Sm-358, Eu-358, Gd-358 – основна надпровідна фаза Ln-358 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $Rmm2$ ).

Проте, кожний зразок містить і домішкові фази у різному відсотковому співвідношенні, а у зразку Ho-358 основна фаза кристалізована у тетрагональній сингонії, що призвело до відсутності явища надпровідності при температурах вище температури кипіння рідкого азоту. Розраховані параметри елементарних комірок для отриманих зразків близькі за значеннями і їх відмінність добре корелює з іонними радіусами рідкоземельних катіонів.



**Рис. 7.** Дифракційна картина для заміщених купратів в системі Ln-358 одержаних ТФ-синтезом (червоними мітками позначено відсутність двійникових піків для Ho-358, що може свідчити про утворення тетрагональної фази)

Однак, зразок Dy-358 синтезувати твердофазним методом не вдалося, оскільки ще на початкових етапах синтезу утворилась не надпровідна фаза (яскраво зеленого кольору), та подальші дії з утвореними сумішами до необхідних результатів не призвели. Слід також зазначити, що фазу Dy-358 не вдалося отримати і за допомогою золь-гель технології.

За результатами РФА (рис. 8) зразків одержаних ЗГ-методом, по аналогії з фазою Y-358, встановлено, що в зразках: Nd-358, Sm-358, Eu-358, Gd-358 – надпровідна фаза Ln-358 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. Гр. *Rmm2*), проте фазу Ho-358 одержати не вдалося.

Також на дифрактограмах можна помітити різницю в інтенсивності піків, які для зразку з гадолінієм суттєво перевищують зразки з іншими лантаноїдами, особливо, на дифрактограмах в області 31-31°(2  $\theta$ ). Висока інтенсивність піків вказує на кращу кристалізацію зразка, що призводить до підвищення температури переходу у надпровідний стан.

Значення елементарних комірок для отриманих за допомогою ЗГ-синтезу фаз: Nd-358, Sm-358, Eu-358, Gd-358 близькі за значеннями між собою та своїми аналогами, одержаними твердофазним методом:  $a = 3,881(2) \text{ \AA}$ ,  $3,859(1) \text{ \AA}$ ,  $3,858(3) \text{ \AA}$ ,  $3,851(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 3,938(1) \text{ \AA}$ ,  $3,921(4) \text{ \AA}$ ,  $3,920(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 31,920(1) \text{ \AA}$ ,  $31,051(3) \text{ \AA}$ ,  $32,059(2) \text{ \AA}$ ,  $31,006(3) \text{ \AA}$ , відповідно. Залежності параметрів елементарних комірок одержаних фаз від ефективних іонних радіусів лантаноїдів демонструють лінійний прямо пропорційний характер, тобто зі збільшенням радіусу катіону відбувається збільшення параметрів та об'ємів комірок.

Визначення вмісту кисню в твердих розчинах Ln-358 відіграє важливу роль, адже киснева стехіометрія є одним з основних факторів, що впливає на кристалічну будову сполук та їх надпровідні властивості. Середні ступені окиснення купруму  $\text{Cu}^{n+}$  та загальний кисневий індекс занесено в таблицю 3. Крім того, для одержаних зразків спостерігається обернено пропорційна залежність зміни кисневого індексу від радіусу катіона металу.

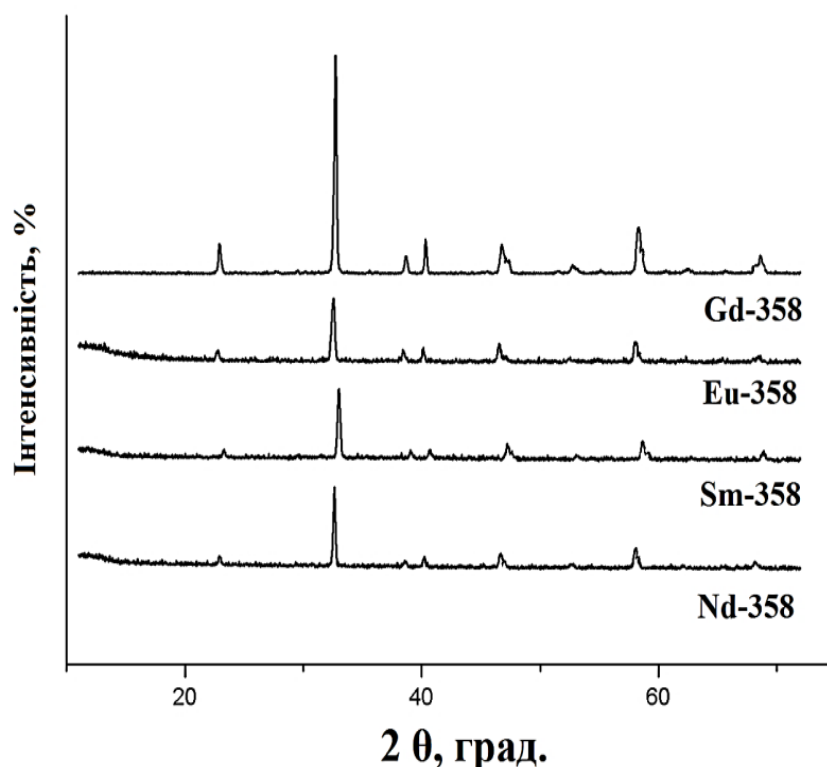


Рис. 8. Дифракційна картина для заміщених купратів в системі Ln-358 одержаних ЗГ-синтезом

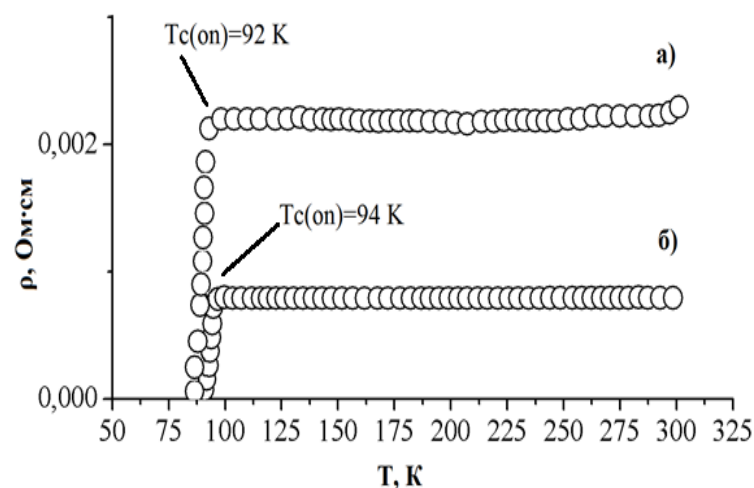
**Таблиця 3.** Величини кисневих індексів та середніх ступенів окиснення купруму в залежності від методів синтезу

Зразок	Твердофазний метод		Золь-гель метод	
	Cu <sup>n+</sup>	Кисневий індекс	Cu <sup>n+</sup>	Кисневий індекс
Y-358	2,21	18,31	2,21	18,31
Nd-358	2,13	18,02	2,14	18,04
Sm-358	2,15	18,11	2,15	18,11
Eu-358	2,17	18,18	2,19	18,22
Gd-358	2,19	18,26	2,21	18,34
Ho-358	-	-	2,35	18,91

Результати вимірювання електрофізичних властивостей підтвердили, що зразки з орторомбічною сингонією мають надпровідні властивості вище температури кипіння рідкого азоту. Дані електричних вимірювань представлено в таблиці 4.

**Таблиця 4.** Критичні температури переходу у надпровідний стан Ln-358

Зразок	Твердофазний метод			Золь-гель		
	T <sub>c(on)</sub> , К	T <sub>c(off)</sub> , К	ΔT <sub>c</sub> , К	T <sub>c(on)</sub> , К	T <sub>c(off)</sub> , К	ΔT <sub>c</sub> , К
Nd-358	86,5	78	8,5	88	78	10
Sm-358	88	88	0	90	91	1
Eu-358	90	86	4	91	86	5
Gd-358	92	87	5	94	90	4

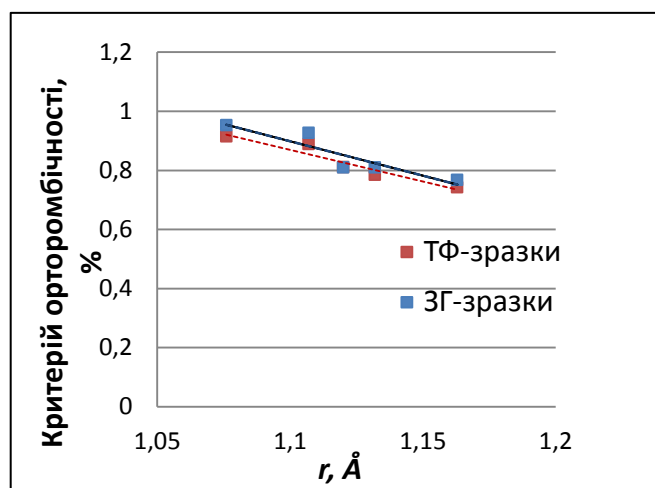


**Рис.9.** Залежність питомого опору від температури для Gd-358: а) TФ-зразок; б) ЗГ-зразок

надпровідності (ΔT<sub>c</sub>, T<sub>c(on)</sub>, T<sub>c(off)</sub>) для фази Gd-358 є найбільш подібними до початкової незаміщеної фази Y-358.

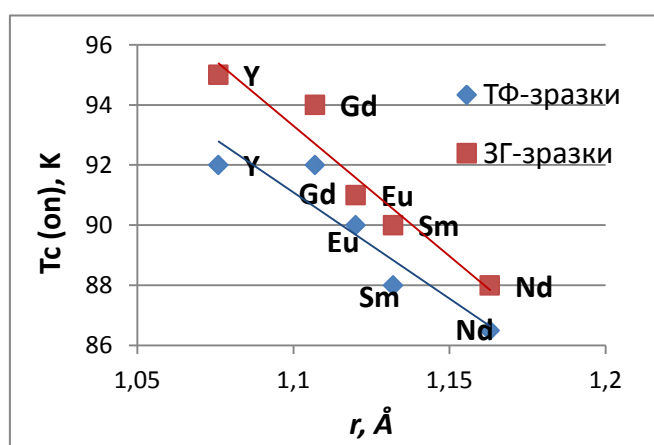
Дані низькотемпературного вимірювання питомого електричного опору для Gd-358 (рис. 9) свідчать про те, що температури початку переходу в надпровідний стан дорівнюють: 92 К (TФ) та 94 К (ЗГ), отже зразки мають найвищі критичні температури порівняно з іншими Ln-358. Крім того, аналіз графічних залежностей питомого опору показав, що величини ширини надпровідного переходу ΔT<sub>c</sub> становлять 5 К (TФ) і 4 К (ЗГ), що значно менше показників для Y-358.

Характер залежностей ρ від T та електричні показники



**Рис.10.** Залежність  $\sigma$  від  $r$

один одного в катіонній підрешітці, утворюючи фази з високим критерієм орторомбічності та достатнім вмістом кисню для одержання якісних надпровідних характеристик. Таким чином, можна висунути припущення, що сполуки з високим фактором орторомбічності (беручи умовно 0,80-0,90 зважаючи, на вже одержані нами дані), можуть мати високі значення кисневого індексу та, відповідно, високі показники, що характеризують надпровідність. Так само як і фази з дещо викривленою решіткою (умовно  $\sigma < 0,80$ ), матимуть менші кисневі індекси та нижчі значення  $T_c$ .



**Рис. 11.** Залежність  $T_c$  від  $r$

вмістом кисню = 18,90 та середнім ступенем окиснення більше за 2,25 (для зразку з Ho,  $Cu^{n+}=2,35$ ).

Результати скануючої електронної мікроскопії показали, що розміри зерен та мікроструктура зразків суттєво залежить від методу синтезу. Так зразки одержані ТФ мають більші розміри зерен та чіткі границі, натомість, зразки синтезовані ЗГ більш пухкі, пористі, дрібнодисперсні та деякі з них мають нанорозміри зерен (з Sm, Nd та Y). Отримані дані, добре узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу, адже мікроструктурні характеристики підтвердили однофазність сполук.

Залежність розрахованого критерію орторомбічності:  $(\sigma = \frac{(b-a)}{(a+b)} \cdot 100)$  від іонного радіусу (рис. 10) демонструє обернено пропорційний характер, тобто відбувається зменшення вмісту кисню в зразках зі збільшенням їх іонного радіусу. Так можна побачити, що подібну поведінку зразки демонструють на кривій залежності показників надпровідності від іонного радіусу (рис. 11).

Такі результати підтверджують припущення, що атоми близькі за радіусами (як, наприклад: Y та Gd) взаємно замінюють

Дослідження залежності критичної температури переходу у надпровідний стан від критерію орторомбічності стало ще одним доказом зв'язку цих двох величин, адже для них також спостерігалась прямо пропорційна залежність між  $T_c$  від  $\sigma$ . Крім того, такі дані дозволяють пояснити чому не вдалося отримати надпровідної фази з гольмієм. Не зважаючи на те, що розміри Ho (1,07 Å) близькі до розмірів Y (1,08 Å), однак все ж таки менші (порівнюючи з іншими лантанідами), це зумовило утворення тетрагональної фази в високим

У п'ятому розділі «Синтез та дослідження  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  та заміщених зразків  $Ln_2Ba_5Cu_7O_x$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$ )» розглянуто синтез та дослідження властивостей фази Y-257 та повне заміщення в ній ітрію на лантанойди. Результати рентгенофазового аналізу зразків ТФ та ЗГ представлені на рисунку 12.

Для ТФ-зразку  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ , встановлено наявність домішкової фази  $BaCuO_2$  в кількості  $\approx 5-10\%$ . Основна фаза Y-257 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $Pmm2$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 3,811(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,855(3) \text{ \AA}$  та  $c = 26,532(1) \text{ \AA}$ .

Результати (РФА) ЗГ-зразку також показали наявність домішкової фази  $BaCuO_2$  в кількості  $\approx 3-7\%$  (рис. 12). Як і для попереднього зразку, фаза Y-257 має орторомбічну сингонію (пр. гр.  $Pmm2$ ) з параметрами кристалографічних ґраток:  $a = 3,821(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,866(2) \text{ \AA}$  та  $c = 26,332(2) \text{ \AA}$ .

Зразок, одержаний золь-гель методом, більш чистий, адже містить меншу кількість домішкової (ненадпровідної) фази. При цьому, на одержання даного зразку було витрачено набагато менше часу, а різниця в максимальному прожарюванні - практично  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , також є суттєвим плюсом.

Дані йодометричного титрування підтверджують, що оптимальна концентрація носіїв заряду в шарах  $CuO_2$  надпровідників знаходиться в інтервалі формального ступеня окислення купруму від  $+2,05$  до  $+2,25$ ; адже середній ступінь окислення  $Cu$  для зразка ТФ:  $n = 2,20$ , а для зразка ЗГ  $n = 2,21$ .

Застосовуючи принцип електронейтральності формула розрахунку загального вмісту кисню ( $x \equiv 15 + \delta$ ) для одержаних сполук приймає вигляд:

$$2 \cdot (+3) + 5 \cdot (+2) + 7 \cdot (+n) + x \cdot (-2) = 0 \Rightarrow x = (\frac{1}{2}) \cdot [7 \cdot n + 16].$$

Отже, для Y-257, одержаного ТФ-методом,  $x = 15,70$ , а для зразка, одержаного ЗГ-технологією,  $x = 15,74$ .

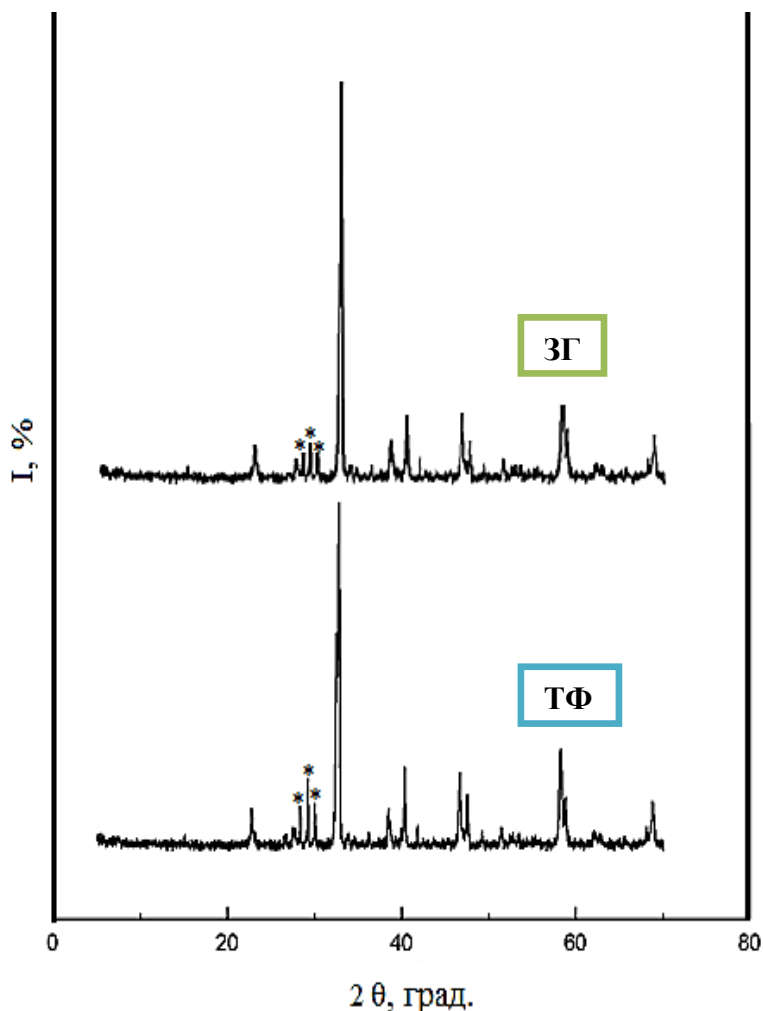


Рис. 12. Дифрактограми зразків  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  синтезованих двома методами.

Зірочками показана домішкова фаза  $BaCuO_{2,5}$



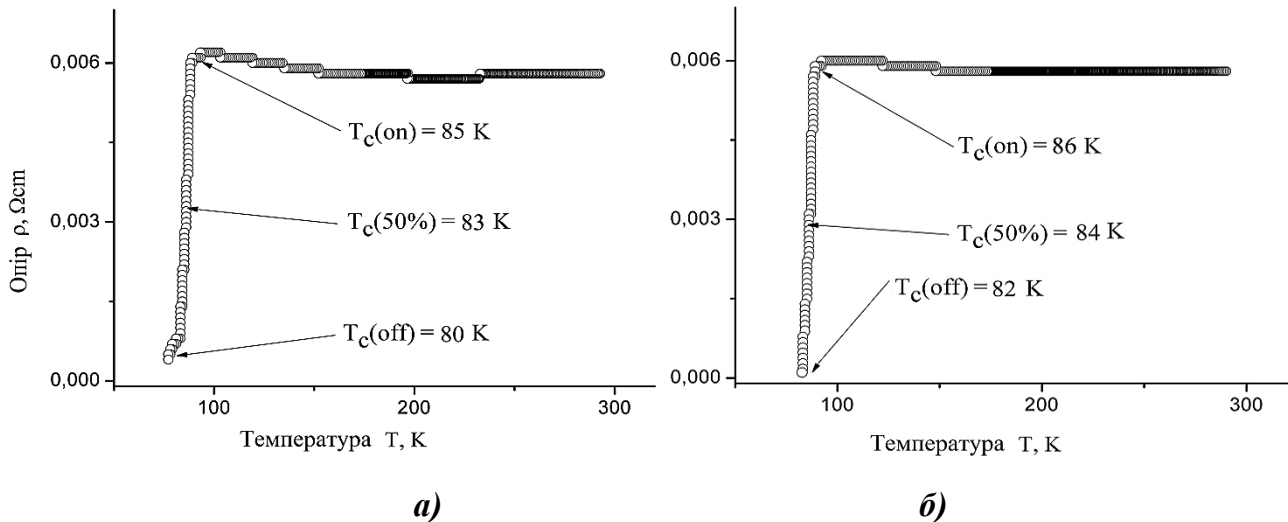


Рис. 13. Температурна залежність питомого електричного опору зразків одержаних: а) ТФ, б) ЗГ

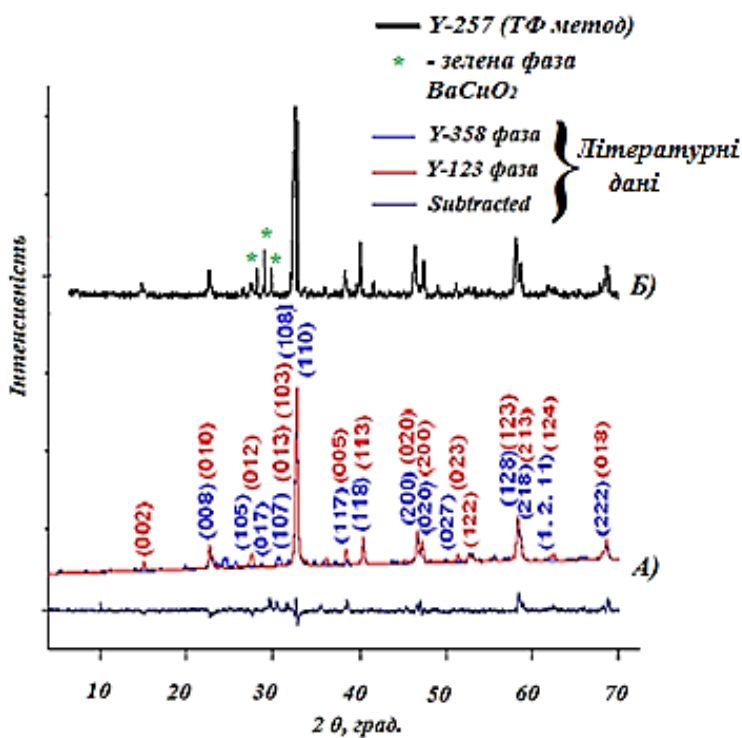


Рис. 14. А) Дифрактограми з уточненням Рітвельд для Y-123 та Y-358 (одержані в літературі);  
Б) Дифрактограма зразку Y-257 одержаного ТФ-методом.

зразку ТФ більш чіткий, що вказує на певну подібність з іншими сполуками отриманими цим методом синтезу. У свою чергу, порошок ЗГ має не чіткі контури, він більш дисперсний, пористий та пухкий, що також корелює з іншими зразками синтезованими цим методом.

Після вивчення літературних даних та аналізу результатів експерименту можна зробити припущення, що сполука Y-257 є надструктурою Y-123. Порівнюючи дифракційну картину Y-123 та Y-257 (рис. 14.), спостерігається відмінності у рефлексах, що характерні ненадпровідній фазі BaCuO<sub>2</sub>.

На рис. 13 наведено графіки залежності питомого опору від температури зразків. Отримані температури переходу в надпровідний стан для зразків свідчать про присутність у них надпровідної фази з T<sub>c</sub> при 85 К та 86 К, відповідно. Кінцева температура переходу знаходиться вище температури кипіння рідкого азоту (T > 77 К) і суттєво залежить від якості зразків, умов спікання, наявності ненадпровідних фаз, в тому числі купрату барію, який присутній в обох зразках, як було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу.

Дані СЕМ показали, що мікроструктура обох зразків однорідна, поверхні зерен чисті, що в свою чергу є доказом однофазності сполук. Проте, контур граней для

Після успішного одержання надпровідної фази Y-257, для продовження досліджень в системі Ln-Ba-Cu-O було проведено твердофазний і золь-гель синтези її рідкоземельних аналогів.

За результатами РФА (рис.15)  $\text{Ln}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd) для всіх зразків, синтезованих ЗГ-методом, встановлено наявність домішкової фази  $\text{BaCuO}_2$  в кількості  $\approx 5\text{-}10\%$ . По аналогії до фази Y-257, встановлено, що зразки Gd-257 та Eu-257 кристалізуються в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $Pmm2$ ) з параметрами просторової ґратки подібними до фази Y-257, проте, для зразків Nd-257 та Sm-257 основна фаза кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою  $P4/mmm$ . Така відмінність може пояснюватись або недостатньою кількістю кисню в фазах Nd-257 та Sm-257, або більш високою температурою утворення орторомбічних фаз.

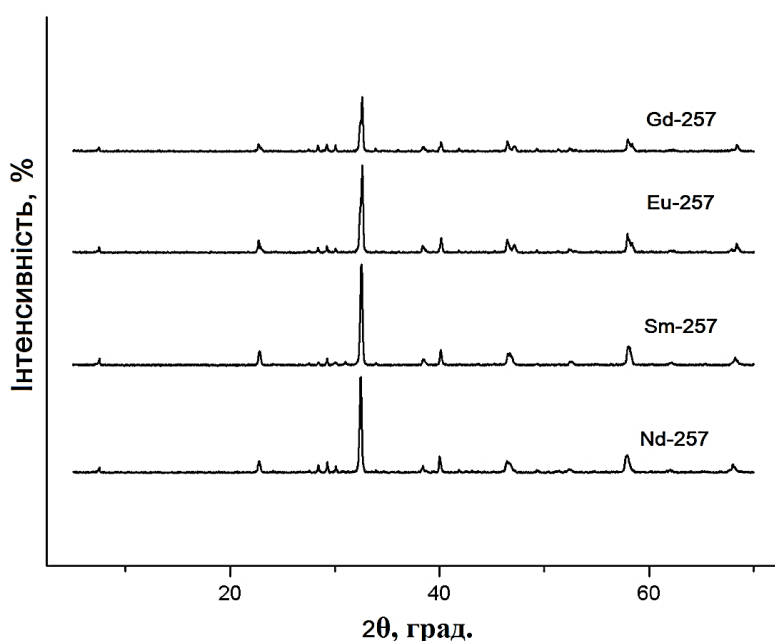


Рис. 15. Дифрактограми зразків Ln-257, одержаних ЗГ-технологією.

Однак, для зразків Ln-257 при ТФ-синтезі з підвищенням температури прожарювання приблизно до  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , спостерігалось явище утворення в тиглях «зеленої» фази. Дана субстанція (імовірно  $\text{BaCuO}_2$ ), формувалась шаром зверху над шихтою та на стінках тигля, а всередині тигля порошок залишався чорним. Такі процеси, мабуть, можна пояснити процесами відновлення через нестачу кисню в печі. Отже, одержати однофазні зразки твердофазним методом не вдалося.

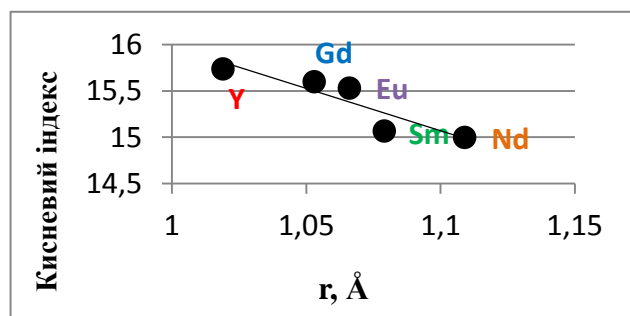


Рис. 16. Залежність кисневого індексу від ефективного іонного радіусу елементів

Оксигенові індекси для ЗГ-зразків було розраховано аналогічним чином до основної фази Y-257. Середні ступені окислення купруму  $\text{Cu}^{n+}$  для зразків з орторомбічною сингонією знаходяться в межах формального ступеня окислення купруму  $+2,05 \div +2,2$  (рис. 16).

На рисунку 16 представлені графік залежності вмісту кисню в зразках від іонних радіусів атомів лантаноїдів та ітрію.

Можна спостерігати обернено пропорційну залежність кисневого індексу від ефективного іонного радіусу катіонів. Таким чином, зі збільшенням радіусу елемента зменшується вміст кисню в зразках. Так, для зразків Nd-257 та Sm-257, кисневий індекс значно нижчий, ніж у інших в цьому ряді, що добре узгоджується з даними РФА, тому що ці сполуки не вдалось одержати в орторомбічній сингонії. Оскільки, нестача кисню (як і його надлишок), призводять до утворення тетрагональної структури, адже внаслідок зміни оксигенового вмісту ланцюги лишаються притаманного для орторомбічної структури довго лінійного порядку.

Результати вимірювання електрофізичних властивостей показали, що тільки зразки, що кристалізуються в орторомбічній сингонії мають надпровідні властивості вище температури кипіння рідкого азоту. Дані електричних вимірювань критичних температур переходу в надпровідний стан становлять:  $T_{c(on)}=86$  К,  $T_{c(off)}=77$  К,  $\Delta T_c=9$  К (Eu-257),  $T_{c(on)}=93$  К,  $T_{c(off)}=87$  К,  $\Delta T_c=6$  К (Gd-257) (рис. 20).

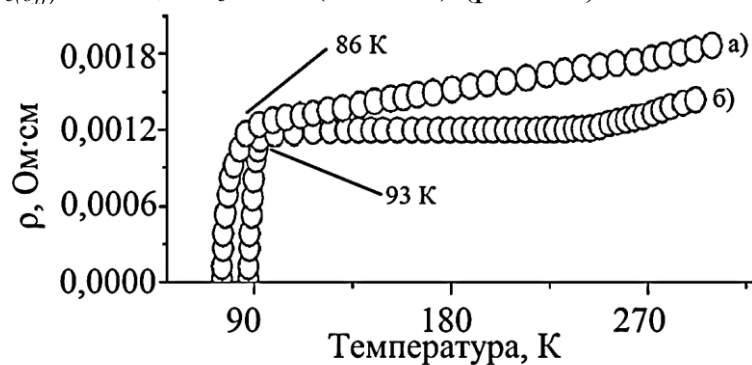


Рис. 17. Температурна залежність опору для зразків: а) Eu-257; б) Gd-257

На рис. 17 наведено графік температурної залежності питомого опору Eu-257 та Gd-257. Дані низькотемпературного вимірювання питомого електричного опору для Eu-257 свідчать про те, що температури початку переходу в надпровідний стан дорівнюють: 86 К (а), отже даний зразок має практично таку саму критичну температуру, як і незаміщена фаза Y-257, проте значно більшу ширину переходу у надпровідний стан  $\Delta T_c=9$ , порівняно Y-257  $\Delta T_c=4$  (для ЗГ-зразку). Характер залежності  $\rho$  від  $T$ , для даної сполуки має напівпровідниковий характер. Опір зразка змінюється лінійно спадає на відрізку (до температури  $\approx 86$  К) від 0,0018 до 0,0012 Ом·см, а потім різко спадає до нуля.

Аналізуючи отриману криву питомого опору від температури для зразку Gd-257, можна прослідкувати металевий характер залежності при якому опір практично не змінюється при зміні температури до моменту досягнення  $T_c=93$ К. Однак, в інтервалі температур 295-243 К спостерігається напівпровідниковий характер, при якому опір поступово лінійно знижується на відрізку: 0,0015-0,0012 Ом·см. Слід зазначити, що даний зразок має найвищу  $T_c$  серед сполук даного ряду та відносно вузьку ширину надпровідного переходу  $\Delta T_c=6$  К.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено оптимальний метод синтезу для ВТНП сполук в системі Ln-Ba-Cu-O, а саме золь-гель технологія.
2. Вперше, за допомогою трьох методів синтезу: ТФ, СОГ і ЗГ, синтезовано  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ . Твердофазним та золь-гель методами одержано складнооксидні купрати фазового складу:  $Ln_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  та  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd). За допомогою класичного керамічного методу синтезовано зразки фазового складу –  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ).
3. Для зразків –  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) встановлено, що тверді розчини утворюються при значеннях  $x=0 \div 0,1$ . Результати досліджень показали, що зразки мають перовськітоподібну структуру з деформованою орторомбічною коміркою, а заміщення Y на Bi призводить до неоднорідності фазової структури, але суттєво не погіршує надпровідні властивості.
4. Досліджено, що в зразках складу  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ , фаза Y-358 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр. *Pmm2*). РФА підтвердив однофазність ЗГ-зразку, на відміну, від двох інших зразків. Досліджено морфологію частинок за допомогою трьох методів: СЕМ, розрахунками за Формулою Шеррера та Вільямсона-Холла та встановлено такі результати: розмір частинок залежить від методу синтезу, однак порівняно вузький розподіл за розмірами в межах одного методу синтезу зберігається, значення мікродеформації кристалічної решітки для зразків зростає в ряду: ЗГ-зразок–ТФ-зразок – СОГ-зразок.
5. Визначено, що для більшості зразків складу  $Ln_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  основна надпровідна фаза Ln-358 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр. *Pmm2*). Показано, що зразки з орторомбічною сингонією мають  $T_c$  вище температури кипіння рідкого азоту. Зразок Gd-358, синтезований золь-гель технологією має вище  $T_c$  за Y-123 та знаходиться в межах похибки зі значенням  $T_c$  для Y-358.
6. Визначено, що полікристалічні зразки  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  містять домішкову фазу  $BaCuO_2$ . Визначені температури переходу в надпровідний стан, становлять: 85 К – для ТФ-зразка та 86 К-для ЗГ- зразка, що є вищими за  $T_c$  деяких фаз в родині Ln-Ba-Cu-O.
7. Встановлено, що аналогічно до фази Y-257, фази - Eu-257, Gd-257 кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр. *Pmm2*), проте для зразків Nd-257 та Sm-257 основна фаза кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою *P4/mmm*. Визначено, що температура переходу в надпровідний стан для зразку Gd-257 навіть вище, ніж Y-257 і становить 93 К, що є вищою, ніж для фази Y-123.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пилипенко А.О. Синтез та дослідження надпровідного купрату  $Y_2Ba_5Cu_7O_{15,7}$  / А.О. Пилипенко, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич //Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Хімія – 2016.- №52. – С. 12-14.
2. Пилипенко А.О. Золь-гель синтез та електрична провідність твердих розчинів  $LaBa_{6-x}Cu_7O_y(0 \leq x \leq 2)$ / А.О. Пилипенко, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич// Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Хімія – 2017.- №53. – С. 39-41.

3. **Pilipenko A.O.** Effect of Phase Composition of Superconductor  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  on Its Conducting Characteristics/ **A. O. Pilipenko**, S. A. Nedilko, A. G. Dziashko, and I. V. Fesich// Theoretical and Experimental Chemistry – 2017. – V. 52, №6. –P. 342–348.

4. **Пилипенко А.О.** Характеристика золь-гель процесу в системі  $Y_xBaCu_{2-x}O_\delta$  ( $x=1, n=1; x=2, n=3; x=3, n=2$ )/ **А.О. Пилипенко**, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич //Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Хімія – 2017.- №54. – С. 31-34.

5. Дзязько О.Г. Надпровідні оксидні композити та їх стійкість/ О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич, Т.А.Войтенко, **А.О. Пилипенко**, М.А. Зеленко //Український хімічний журнал – 2018.- Т.84, №1-2. – С. 74-80.

6. **Pilipenko A.O.** Oxygen Nonstoichiometry and Superconducting Properties of Solid Solution  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )/ A.G. Dzyazko, **A.O. Pilipenko**, S.A. Nedilko, I.V. Fesych, A.S. Bulachok // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii– 2017. – №.6.-P. 5-10.

7. **Pilipenko A.O.** Effect of Partial Lanthanide Substitutions of Gd123 Submicronic Powder/ Т.А.Воitenko, I.V. Fesych, S.A. Nedilko, O.G. Dzyazko, M.A. Zelenko, **A.O. Pilipenko** et al// Proceedings of the 2018 IEEE 38<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology– 2018. – P. 156-159.

8. **Pilipenko A.O.** High-temperature Superconducting Nanocomposites and their Stability/ **A. O. Pilipenko**, S. A. Nedilko, O. G. Dziashko, T. A. Voitenko, I. V. Fesich, M. A. Zelenko et al // Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties. – 2017. – Part 3. - P. 03NNSA24-1-03NNSA24-4.

9. **Pylypenko A.** Synthesis and investigation of structural and superconducting properties of the  $R_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  compounds/ **A. Pilipenko**, S. A. Nedilko, O. G. Dziashko//The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 12-15 September 2015: the abstract of report. – Lviv, 2015. - P.58-59

10. **Pilipenko A.** Effect of Synthesis Conditions on Properties of  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (Y358) Superconductor/ S. Nedilko, I. Fesych, **A. Pilipenko**, O. Dziashko// The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, 12-15 September 2015: the abstract of report. – Lviv, 2015. - P.72-73.

11. **Пилипенко А.О.** Надпровідні сполуки в системі  $R_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ , де  $R=Y, Sm, Eu, Ho, Gd, Dy, Nd$  / **А.О. Пилипенко**, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич //Сучасні проблеми хімії: XVI міжнародна конференція студентів та аспірантів, Київ, 20-22 травня 2015: тези доп. – Київ, 2015. – т.16. – с.23.

12. **Пилипенко А.О.** Розмір, морфологія та кристалографічні параметри надпровідних сполук:  $Ln_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  ( $Ln=Y, Gd$ )/ **А.О. Пилипенко**, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич //Сучасні проблеми хімії: Міжнародна конференція студентів та аспірантів. – Київ, 2016. – т.17. – с.31.

13. **Пилипенко А.О.** Вплив методу синтезу на властивості фази  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ / **А.О. Пилипенко**, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич //Хімічні проблеми сьогодення: Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. – Вінниця, 2016. – т.9. – с.84.

**14. Пилипенко А.О.** Формування надпровідної фази  $Y_2Ba_5Cu_7O_{15+x}$  / **А.О. Пилипенко**, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич //Хімічні Каразінські читання: Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів. – Харків, 2016. – т.8. – с.38.

**15. Пилипенко А.О.** Вплив фторування на надпровідні властивості фази  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ / **А.О. Пилипенко**, О.Г. Дзязько, С.А. Неділько, І.В.Фесич // Проблеми та досягнення сучасної хімії: наукова молодіжна конференція. – Одеса, 2017. – т.19. – с.79.

**16. Пилипенко А.О.** Купрумвмісні ВТНП композиції/ С.А. Неділько, О.Г. Дзязько, Т.А. Войтенко, І.В.Фесич, М.А. Зеленько, Д.Д. Наумова, **А.О. Пилипенко** // XX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених до 100-річчя заснування Національної академії наук України (XX UCIC), Дніпро, 17-20 вересня 2018: тези доп. – Дніпро, 2018. – т.20. – с.82.

### АНОТАЦІЯ

**Пилипенко А.О. Синтез та властивості ВТНП сполук в системі Ln-Ba-Cu-O - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2018.

Дисертація присвячена оптимізації методів синтезу складних оксидних композицій родини Ln-Ba-Cu-O і підбору найбільш оптимального методу синтезу для одержання та подальшого дослідження нових надпровідних сполук.

За допомогою трьох методів синтезу: ТФ, СОГ і ЗГ, синтезовано  $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ . Твердофазним та золь-гель методами синтезу одержано складнооксидні купрати фазового складу:  $Ln_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  та  $Ln_2Ba_5Cu_7O_x$  (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd). За допомогою класичного керамічного методу синтезовано зразки фазового складу –  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Застосовуючи спектроскопічний, рентгенофазовий аналізи, досліджено процеси фазоутворення та виявлено оптимальні режими термообробки для одержаних зразків.

Встановлено, що оптимальним методом синтезу для даних фаз є золь-гель технологія. Для фази Y-358 проведено визначення розмірів мікрочастини трьома способами: за допомогою СЕМ, методом Вільямсона-Холла та за формулою Шеррера.

Використовуючи йодометричне титрування, встановлено середній ступінь окислення купруму та кисневий індекс зразків. Визначено фазовий склад зразків та їх кристалографічні параметри. Синтезовані зразки, що кристалізуються в орторомбічній сингонії, мають температури переходу в надпровідний стан вище температури кипіння рідкого азоту.

**Ключові слова:** високотемпературна надпровідність, надпровідні купрати, система Ln-Ba-Cu-O, твердофазний синтез, золь-гель синтез.

### АННОТАЦІЯ

**Пилипенко А.О. Синтез и свойства ВТСП соединений в системе Ln-Ba-Cu-O - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена оптимизации методов синтеза сложных оксидных композиций в системе Ln-Ba-Cu-O и подбора наиболее оптимального метода синтеза для получения, и дальнейшего исследования свойств новых сверхпроводящих соединений.

В данной работе приведены результаты исследований ВТСП соединений в системе Ln-Ba-Cu-O:  $\text{Ln}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18+\delta}$ ,  $\text{Ln}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$  (где Ln: Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Dy и Y) и фазы, в которой впервые была открыта высокотемпературная сверхпроводимость сложных оксидных купратов –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y-123).

С помощью полученных литературных данных, термических исследований и подбора условий для проведения синтеза, были оптимизированы методы синтеза. Установлен оптимальный метод синтеза, а именно – золь-гель технология.

Исследованы образцы фазового состава:  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) и определены интервалы существования твердых растворов в данной системе, которые составляют  $0 \leq x \leq 0,1$ . Установлено, что синтезированные твердые растворы имеют перовскитообразную структуру с несколько деформированной орторомбической решеткой. Исследованы электрофизические свойства данных фаз и установлены температуры перехода в сверхпроводящее состояние. С помощью СЭМ определена морфология образцов и размер микрокристаллитов.

Изучены процессы фазообразования для образцов Y-358 полученных тремя способами: методом совместного осаждения гидроксокарбонатов, золь-гель и твердофазным синтезом. По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что во всех образцах фаза Y-358 кристаллизуется в орторомбической сингонии (пр. гр. *Pmm2*). Определено, что значения параметров *a* и *b* для полученных образцов близки к соответствующим значениям периодов кристаллической решетки сверхпроводящей фазы Y-123, а параметр *c* для Y-358 – приблизительно в три раза больше параметра *c*, для Y-123.

Аналогичные исследования проводились и для образцов с замещениями иттрия на лантаноиды (Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Dy). С помощью йодометрического титрования установлено кислородный индекс образцов и средняя степень окисления меди. Определены фазовый состав образцов и их кристаллографические параметры. Зависимости параметров элементарных ячеек полученных фаз от эффективных ионных радиусов лантаноидов, демонстрируют линейный прямо пропорциональный характер, то есть с увеличением радиуса элементов происходит увеличение параметров элементарных ячеек. Исследованы электрофизические свойства полученных фаз и определены критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние и размеры микрочастиц. Для фазы Y-358 проведено определение размеров микрокристаллитов тремя способами: с помощью СЭМ, методом Уильямсона-Холла и по формуле Шеррера. Показано, что размеры зерен и микроструктура образцов существенно зависят от метода их синтеза.

С помощью термического и спектроскопического, рентгенофазового анализов исследованы процессы фазообразования и выявлены оптимальные режимы термообработки для фазы Y-257 и для ее аналогов с замещениями иттрия на лантаноиды (Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Dy).

Используя, йодометрическое титрование установлены средняя степень окисления меди и кислородный индекс образцов. С помощью рентгенофазового анализа установлены фазовый состав образцов и параметры их элементарных ячеек. Так, по результатам РФА  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  синтезированного твердофазным методом установлена примесная фаза  $BaCuO_2$  в количестве  $\approx 5-10\%$ . Результаты РФА ЗГ-образца также показали присутствие примесной фазы  $BaCuO_2$  в количестве  $\approx 3-7\%$ . Оба образца кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pmm2$ ).

Для образцов фазового состава –  $Ln_2Ba_5Cu_7O_x$  ( $Ln$ : Nd, Sm, Eu, Gd) полученных ЗГ-методом, установлена примесная фаза  $BaCuO_2$  в количестве  $\approx 5-10\%$ . Образцы Gd-257 и Eu-257 в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pmm2$ ), но для образцов Nd-257 и Sm-257 основная фаза кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пр. гр.  $P4/mmm$ . Полученные параметры элементарных ячеек, близки по значению и их незначительное отличие соответствует ионным радиусам соответственных катионов редкоземельных элементов.

Изучены электрофизические свойства полученных фаз и определены критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Установлено обратно пропорциональную зависимость кислородного индекса от эффективного ионного радиуса катионов. Результаты измерения электрофизических свойств показали, что только образцы, с орторомбической сингонией имеют  $T_c$  выше температуры кипения жидкого азота.

**Ключевые слова:** высокотемпературная сверхпроводимость, сверхпроводящие купраты, система Ln-Ba-Cu-O, твердофазный синтез, золь-гель синтез.

#### ANNOTATION

**Pilipenko A.O. Synthesis and properties of HTSC compounds in the Ln-Ba-Cu-O system - Manuscript.**

Thesis for a candidate of chemical sciences degree in specialty 02.00.01 - inorganic chemistry.- Kyiv National Taras Shevchenko University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to optimization of synthesis methods of complex oxide compositions of the family Ln-Ba-Cu-O and selection of the most optimal method of synthesis for obtaining and further investigation of new superconducting compounds.

The compounds:  $Ln_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$  ( $Ln$ : Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho),  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  and  $Ln_2Ba_5Cu_7O_x$  ( $Ln$ : Nd, Sm, Eu, Gd) were synthesized by solid state reaction and sol-gel methods. Samples of phase composition are synthesized using the classical ceramic method -  $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Using spectroscopic, X-ray diffraction analyzes, phase formation processes were investigated and the optimal modes of heat treatment for the obtained samples were revealed. It has been established that the optimal synthesis method for these phases is the sol-gel technology. For the Y-358 phase, microcrystal sizes were determined in three ways: using SEM, the Williamson-Hall method and the Sherrer formula.

Using iodometric titration, the average degree of oxidation of cuprum and the oxygen index of samples were established. The phase composition of the samples and their crystallographic parameters are determined. The synthesized samples that crystallize in the orthorhombic symmetry have the transition temperature to the superconducting state above the boiling point of liquid nitrogen.

**Keywords:** high-temperature superconductivity, superconducting cuprates, Ln-Ba-Cu-O system, solid-phase synthesis, sol-gel synthesis.