

На правах рукописи

Одобрено

МАЦКЕВИЧ Ната Ивановна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
КУПРАТНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск 2000

Работа выполнена в Институте неорганической химии
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант

академик Ф.А. Кузнецов

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор А.В. Суворов
доктор химических наук, профессор Г.К. Моисеев
доктор химических наук, профессор В.И. Белеванцев

Ведущая организация

Московский государственный университет
химический факультет (г. Москва)

Защита состоится " 1 " марта 2000 г. в 10 ч
на заседании диссертационного совета Д 002.52.01
в Институте неорганической химии СО РАН по адресу:
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Института неорганической химии СО РАН

Автореферат разослан "28" "января" 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Накопленный к настоящему времени опыт решения различных материаловедческих задач, связанных с прогнозированием и синтезом стабильных материалов и композиций, включающих, в частности, соединения в многокомпонентных купратных системах, показывает, что ряд возникающих при этом вопросов целесообразно, а зачастую просто необходимо, рассматривать методами химической термодинамики. Эти методы позволяют, в частности:

- определить условия получения купрата в качестве единственного продукта процесса синтеза;
- установить оптимальные в смысле выхода целевого продукта условия проведения процесса;
- наметить возможности увеличения выхода целевого продукта за счет подавления побочных реакций.

Опыт решения различных материаловедческих задач позволяет заключить, что надежность выводов и эффективность рекомендаций, полученных в результате термодинамического моделирования, во многом определяется качеством используемой информации о значениях термодинамических характеристик рассматриваемых физико-химических объектов. Чтобы удовлетворить современным требованиям, система термодинамических данных должна быть достаточно полной, то есть содержать сведения не только о самих получаемых материалах, но и об исходных и промежуточных продуктах. Кроме того, сводка термодинамических данных должна быть согласованной и содержать информацию о надежности каждой термодинамической характеристики. Получение надежной информации о термодинамических характеристиках рассматриваемых физико-химических объектов требует комплексного изучения физико-химических систем.

Открытие в 1936 г. в многокомпонентных купратных системах явления высокотемпературной сверхпроводимости повлекло за собой необходимость интенсивного исследования купратов. Как известно, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) являются сложными оксидами на основе меди, редкоземельных, щелочноземельных и других элементов. Термодинамика сложных оксидов развита достаточно хорошо. Над этими проблемами давно и успешно работают в России и за рубежом. Разработаны экспериментальные методы получения термодинамических свойств сложных оксидов, известны методы оценки термодинамических характеристик данного класса соединений. Вместе с тем исследование высокотемпературных сверхпроводников показало, что эти фазы являются сложными объектами для изучения. Они – многокомпо-

нентны, весьма реакционноспособны, зачастую обладают аномальными физико-химическими свойствами. Поэтому возникает необходимость разработки новых, нетрадиционных подходов для изучения ВТСП материалов.

В связи с этим в первую очередь нам казалось актуальным:

- с целью накопления достаточного количества информации изучить комплексом экспериментальных калориметрических методов термодинамические свойства широкого класса высокотемпературных сверхпроводников и других фаз в многокомпонентных купратных системах и провести расчет фазовых равновесий;

- для различных редкоземельных элементов провести сопоставление термодинамических величин для 1:2:3, 1:2:4 фаз в системах R–Ba–Cu–O (R = редкоземельный элемент) с целью выявления направленности изменения термодинамических характеристик;

- для широкого класса купратов провести изучение устойчивости соединений по отношению к реакциям взаимодействия с внешними реагентами и реакциям распада на смеси оксидов и купратов при температурах, близких к комнатным;

- для ряда купратных систем попытаться на основе термодинамической информации прогнозировать условия синтеза индивидуальных соединений заданного состава;

- с целью обоснования возможности использования метода теплового эквивалента для широкого класса калориметров найти соотношение между полным количеством теплоты и исправленным подъемом температуры для тела произвольной формы, погруженного в среду произвольной температуры.

Конкретная цель работы. Экспериментальное изучение термодинамических свойств высокотемпературных сверхпроводников и других купратов для получения совокупности термодинамических данных, необходимых для прогнозирования условий синтеза стабильных материалов и композиций в многокомпонентных купратных системах.

Научная новизна. Разработан оригинальный термохимический цикл, позволяющий методом калориметрии растворения получить достоверные термохимические характеристики высокотемпературных сверхпроводников и других купратов. Цикл отличается от ранее используемых методик тем, что дает возможность получить совокупность термохимических данных с минимальным использованием опорных литературных величин и провести проверку полученных результатов.

Создана оригинальная методика, дающая возможность установить идентичность конечных состояний растворов, полученных различными путями.

Впервые систематически изучены термодинамические свойства более чем 20 фаз в системах R-Ba-Cu-O (R = Y, Ho, Gd, Nd, Dy), Bi-Sr(Ba)-La-Cu-O в интервале температур 8–1200 К и рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпии, энтропии, свободные энергии Гиббса) более чем 100 реакций, включающих высокотемпературные сверхпроводники и другие соединения в многокомпонентных купратных системах.

Впервые изучена устойчивость широкого класса купратов по отношению к некоторым реакциям взаимодействия с углекислым газом и реакциям распада на смеси оксидов и купратов при температурах, близких к комнатным.

Практическая значимость. Полученная совокупность экспериментальных термодинамических данных для высокотемпературных сверхпроводников и других купратов позволяет выработать рекомендации по оптимизации условий синтеза фаз в купратных системах и является базой для прогнозирования термодинамических характеристик соединений в системах-аналогах.

Проведенный расчет фазовых равновесий в системе Cr-Si-W-O и сопоставление результатов расчета с данными эксперимента дают возможность создания методики прогнозирования условий получения соединений требуемого состава в заданном интервале температур.

Созданный в стандарте КАМАК модуль, соединяющий калориметр с IBM PC, позволяет проводить прецизионные измерения термохимических характеристик.

Достоверность выводов. Достоверность полученных в работе экспериментальных результатов подтверждена сопоставлением результатов калориметрических экспериментов с выводами теории линейных калориметрических систем, а также проведением системы калибровок калориметров по стандартным веществам.

Достоверность полученной в работе термодинамической информации подтверждена построением различных термохимических циклов, позволяющих исключить систематические ошибки, и сопоставлением результатов расчетов с данными экспериментов по синтезу высокотемпературных сверхпроводников.

Положения, выносимые на защиту

Термохимический цикл для получения энтальпий образования высокотемпературных сверхпроводников и других купратов методом калориметрии растворения.

Результаты экспериментального исследования термодинамических свойств соединений в системах R–Ba–Cu–O (R = Y, Gd, Ho, Dy, Nd) и других купратных системах в интервале температур 8–1200 К.

Результаты исследования устойчивости высокотемпературных сверхпроводников и других фаз в купратных системах по отношению к реакциям взаимодействия с внешними реагентами и реакциям распада на смеси оксидов и купратов при температурах, близких к комнатным.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на VIII, IX, XI, XII, XIII Всесоюзных конференциях по химической термодинамике и калориметрии (Горький, 1979 г.; Тбилиси, 1982 г.; Новосибирск, 1986 г.; Горький, 1988 г.; Красноярск, 1991 г.), на II, III, IV Всесоюзных конференциях "Термодинамика и полупроводниковое материаловедение" (Москва, 1983 г.; Москва, 1986 г.; Зеленоград, 1990 г.), на XXXXIX Ежегодной калориметрической конференции (Санта Фе, США, 1994 г.), на семинаре "Электроны и фононы в твердых телах" (Регенсбург, Германия, 1995 г.), на IV и VI Европейской конференции по химии твердого тела (Дрезден, Германия, 1992 г.; Цюрих, Швейцария, 1997 г.) и опубликованы в российских и международных журналах.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 50 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, приложения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 288 страницах. Список литературы содержит 238 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассматривается общее состояние проблемы, обосновывается актуальность исследования термодинамических свойств соединений в многокомпонентных купратных системах, формулируются конкретные цели работы и положения, выносимые на защиту, показывается научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, обосновывается достоверность полученных в работе выводов.

В первой главе диссертации приводится литературный обзор по основным методам синтеза высокотемпературных сверхпроводников, методам характеристики и исследованию термодинамических свойств. К сожалению, ввиду большого количества работ по ВТСП проанализированы не все, а лишь типичные.

Для изучения термодинамических свойств купратов (энтальпия, энтропия, теплоемкость) используются три типа методов: метод изучения равновесного давления пара, метод электродвижущих сил (ЭДС) и калориметрические методы. В работе обсуждаются границы применимости, достоинства, недостатки и трудности использования методов при исследовании ВТСП материалов.

Для определения энтальпий образования купратов, как правило, используются два метода:

- 1) калориметрия растворения в растворах кислот, соляной и хлорной, при комнатных температурах;
- 2) калориметрия растворения в расплавах боратных стекол при высоких температурах.

В литературе, в основном, исследуются соединения системы $Y-Ba-Cu-O$. Это такие фазы как $YBa_2Cu_3O_x$ (1:2:3), $YBa_2Cu_4O_8$ (1:2:4), Y_2BaCuO_5 (2:1:1), $Y_2Cu_2O_5$ (2:0:2), $BaCuO_2$ (0:1:1).

Наиболее ранние работы по получению термодинамических характеристик 1:2:3 фазы были сделаны в Аргонской национальной лаборатории (США). Однако в данных работах была допущена ошибка, связанная с неправильным использованием одной из опорных величин – энтальпии растворения $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. В связи с этим долгое время существовала проблема несовпадения величин, полученных разными методами. После исправления данной ошибки оказалось, что существует удовлетворительное согласие между величинами энтальпий образования Y_{123} фаз, измеренных различными методами и различными авторами. В работе рассматриваются причины несовпадения $\Delta_f H^0$ соединений 1:2:4, 2:1:1, 2:0:2, 0:1:1. Проводится анализ, каким из измеренных экспериментальных величин следует отдать предпочтение.

Измерение теплоемкостей в области низких температур (5–300 К) проводится методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. В литературе измерены низкотемпературные теплоемкости купрата бария, купрата иттрия, 1:2:3 фаз в системах $Y(Gd, Ho, Yb)-Ba-Cu-O$ и ряда соединений систем $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, $Tl-Ba-Ca-Cu-O$. На основании полученных экспериментальных данных по теплоемкостям рассчитаны энтропии соединений.

В результатах измерения теплоемкостей ВТСП соединений и других купратов, полученных разными авторами, нет существенных разногласий. Здесь следует отметить работы новосибирских ученых (ИНХ СО РАН), которые разработали оригинальную методику обработки низкотемпературных данных. Методика, основанная на описании теплоемкости с помощью конечного числа четных моментов функции

плотности фоновых состояний, дает возможность с высокой точностью получить теплоемкости и другие термодинамические функции фазы во всей области ее существования.

Для измерения температурных зависимостей приращений энтальпии в области температур 298,15–1200 К используется метод калориметрии смешения. Данным методом в литературе исследованы купрат бария и фаза Y123.

Изучение фазовых равновесий и устойчивости соединений проводилось в литературе, в основном, для системы Y–Ba–Cu–O.

Автор приводит обзор некоторых работ по изучению фазовой диаграммы системы Y–Ba–Cu–O различными методами (метод электродвижущих сил, термогравиметрические, термографические и другие методы).

Наиболее полно вопрос о фазовых равновесиях в системе Y–Ba–Cu–O рассмотрен в работах московских ученых (МГУ). В данных исследованиях проведен анализ всех экспериментальных данных по соединениям системы YBCO. Фазовые равновесия рассчитывались двумя способами: по набору независимых реакций и путем минимизаций изобарно-изотермических потенциалов. При давлении $P = 1$ атм, $T = 1085$ К обнаружены фазы Y_2O_3 , $Y_2Cu_2O_5$, 2:1:1, 1:4:3, 1:2:3, 2:4:7, 1:2:4, BaCuO₂, CuO. В работе рассчитаны области устойчивости 1:2:3 соединений с различным содержанием кислорода. Установлено, что единственным устойчивым соединением при температурах, близких к температурам эксплуатации ВТСП, является соединение 1:2:4.

Термодинамическое моделирование образования Y123 фазы из различных компонентов в области температур 400–1500 К проведено в УрО ИМЕТ РАН, ИОНХ РАН, Институте химии силикатов РАН и других организациях.

Для сравнения с системой Y–Ba–Cu–O проводится обзор работ по изучению фазовой диаграммы системы Nd–Ba–Cu–O. Данная система является одной из многообещающих ВТСП систем. Соединения на основе NdBaCuO при отжиге в надлежащих условиях обладают высоким пиннингом магнитных вихрей.

Обзор литературы показывает, что набор фаз в системах Y–Ba–Cu–O, Nd–Ba–Cu–O различен.

В конце первой главы анализируются литературные работы, посвященные вопросу о границах применимости метода теплового эквивалента для широкого класса калориметров.

Как известно, формула расчета тепла в калориметрах является приближенной и хорошо выполняется в случаях, когда в калориметре от-

существуют градиенты температуры, а температура измеряется безынерционным термоприемником. Большинство из используемых калориметров включают в себя твердые тела и потому не ясен вопрос, возможно ли использовать классическую формулу калориметрии в данном случае. В литературе существует два подхода к этой проблеме: 1) для каждого конкретного калориметра решать нестационарную тепловую задачу; 2) проводить анализ обобщенного решения уравнения теплопроводности.

Проблема рассматривалась отдельно для массивных калориметров с изотермической и автоматически управляемыми адиабатическими оболочками. При рассмотрении вопроса для калориметров с изотермической оболочкой с использованием первого подхода российской школой метрологов была решена нестационарная тепловая задача для калориметров, моделированных в виде тел простой формы (шар, цилиндр и другие). Основным недостатком данного рассмотрения является то, что в каждом случае необходимо решать сложную тепловую задачу.

Второй подход к проблеме представлен японской и швейцарской школами метрологов. Наиболее полно второй подход реализован в работах Вебера (Швейцария). Здесь проанализирована обобщенная модель массивных калориметров с изотермической оболочкой. Найдено, что существует пропорциональность между исправленным подъемом температуры и выделившимся количеством теплоты. Однако из-за сложности применяемого математического аппарата данная теория не получила должного отклика. Кроме того, конкретные вопросы Вебером не рассмотрены.

Рассмотрение модели калориметров с адиабатическими оболочками проведено в работах российских метрологов. Здесь использовался второй подход. Было найдено, что поправка на теплообмен зависит от количества теплоты, от теплоемкости, от темпа охлаждения калориметра и инвариантна по отношению к виду температурной кривой в главном периоде. Однако в работах не учитывалась теплофизическая сторона проблемы.

Последний вопрос, который необходимо рассмотреть в методическом плане это вопрос о влиянии инерционности термоприемника на результаты расчета калориметрического опыта. Имеющиеся в литературе результаты работ различны. Одни авторы считают, что инерционность термоприемника влияет на результаты расчета калориметрического опыта, другие считают, что не влияет. Наиболее принятая точка зрения в последние годы — в каждом конкретном случае необходимо решать сложную задачу. Таким образом, вопросы о границах применимости метода теплового эквивалента для массивных калориметров, об инерционности термоприемника остаются нерешенными.

В настоящей работе для измерения термодинамических свойств высокотемпературных сверхпроводников и других купратов используется комплекс калориметрических методов. С целью выяснения правомерности применения метода теплового эквивалента для обработки результатов калориметрического опыта во второй главе был проведен анализ моделей массивных калориметров с изотермической и автоматически управляемыми адиабатическими оболочками.

Первоначально была рассмотрена обобщенная модель калориметрической системы – твердое тело произвольной формы, погруженное в среду, температура которой произвольна. В работе использовался метод функций Грина. Проблема рассматривалась, на основе анализа обобщенного решения уравнения теплопроводности. В качестве модели массивного калориметра было выбрано однородное твердое тело произвольной, но не сложной формы, на поверхности которого происходит теплообмен со средой по закону Ньютона (граничные условия третьего рода). Для простоты полагали, что область тела, в которой происходит тепловыделение, настолько мала, что может быть заменена точечным источником теплоты. Термоприемник также считали точечным. Расположение источника теплоты внутри тела произвольно и характеризуется совокупностью пространственных координат P_q , термоприемник расположен также произвольно, совокупность его пространственных координат P_i . Принимали, что теплофизические характеристики системы – постоянны. Решение для вышеописанной краевой задачи можно было записать через функцию Грина $G(P_i, P_q, t - \tau)$, которая представляет температуру в точке P_i в момент времени $t > \tau$ при действии в момент времени τ в точке P_q единичного мгновенного источника теплоты. Для такой модели было найдено соотношение, связывающееся количеством теплоты ($Q(P_q)$), выделившееся или поглощенное в точке P_q и исправленный подъем температуры, измеренный в точке P_i ($\Delta T_u(P_i)$).

На основе полученного общего соотношения были получены соотношения между полным количеством теплоты и исправленным подъемом температуры для конкретных моделей калориметров. Рассмотрение начнем с модели калориметра с изотермической оболочкой (рис. 1).

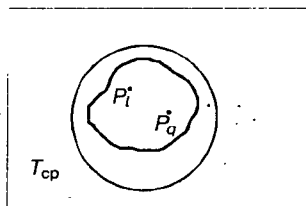
Для случая, когда в начальном и конечном периодах калориметрического опыта калориметр с изотермической оболочкой находился в регулярном тепловом режиме (рис. 2), было установлено, что существует пропорциональность между полным количеством теплоты, выделившимся или поглощенным в точке P_q , и исправленным подъемом температуры, измеренным в точке P_i . Как показал анализ данного соотношения, коэффициент пропорциональности между количеством теплоты

Рис. 1. Модель калориметра с изотермической оболочкой:

P_q – местоположение источника теплоты;

P_i – местоположение термоприемника;

T_{cp} – температура среды



и исправленным подъемом температуры (тепловой эквивалент калориметра) не зависит от вида температурной кривой в главном периоде, а зависит от местоположения источника тепловыделений и термоприемника и от условий теплообмена. Полученный результат позволил сделать следующие практические выводы. Нет надобности, как это было принято в ряде работ, проводить основной и калибровочный опыты по одной и той же температурной кривой. Однако источник выделения теплоты и термоприемник в калибровочном и основном опытах должны находиться в одном и том же местоположении. В случае, если местоположения источника выделения теплоты и термоприемника различны, теплота процесса будет определена с систематической ошибкой, которую можно рассчитать, решая стационарную тепловую задачу теории теплопроводности.

При анализе вопроса о границах применимости метода теплового эквивалента для массивных калориметров с автоматически управляемыми адиабатическими оболочками был использован метод преобразования Лапласа. Анализировались случаи управления оболочек регуляторами с пропорционально-интегральным или пропорционально-интегрально-дифференциальным законами регулирования по отклонению. Было рассмотрено две модели – с одной или с двумя оболочками. На поверхности калориметра происходил теплообмен со средой по закону Ньютона. Термоприемник и источник выделения теплоты являются точечными, расположенными в точках с пространственными координатами P_i и P_q соответственно.

Рис. 2. Температурная кривая калориметра с изотермической оболочкой:

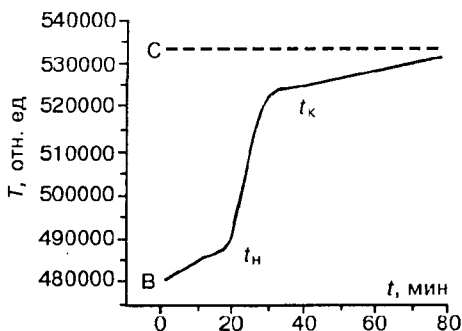
B – зависимость температуры (T) калориметра от времени (t);

C – температура оболочки;

$0-t_n$ – время начального периода;

t_n-t_k – время главного периода;

t_k-t – время конечного периода



Модель 1. В данной модели калориметр был окружен одной следящей оболочкой, имеющей поперечные градиенты. Оболочка окружена стенкой с постоянной температурой. Дифференциальный термодатчик, обеспечивающий возможность оболочки следить за калориметром, находился в точке P , калориметра и в любой точке на поверхности оболочки. Сигнал от термодатчика поступал на систему автоматического регулирования (САР).

Модель 2. Во второй модели кроме адиабатической имелась фоновая оболочка, работающая в следящем режиме.

Решение краевой задачи для сформулированных выше моделей описывается через функцию Грина. Ввиду громоздкости выражений анализ обобщенного решения проводился с использованием преобразования Лапласа. Проведенный анализ позволил получить соотношение между исправленным подъемом температуры и количеством теплоты, выделившимся в калориметре.

Для модели 1 показано, что тепловой эквивалент не зависит от вида температурной кривой в главном периоде, а определяется положением источника выделения теплоты и термоприемника, условиями теплообмена, инерционностью термодатчика, параметрами САР. Если градуировочный и основной опыты проводить, меняя положения термоприемника или источника теплоты, то величина теплового эффекта будет определена с погрешностью. Эта погрешность носит систематический характер и ее значение можно определить с использованием полученных в данной работе соотношений.

Тем же способом, что и для модели 1, было выведено соотношение между исправленным подъемом температуры и выделившимся количеством теплоты для модели 2. Соотношение показывает, что тепловой эквивалент в данном случае не зависит от вида температурной кривой в главном периоде, а зависит от условий теплообмена, местоположения источника выделения теплоты и термоприемника. В данное выражение не входят параметры САР. В этом заключается преимущество калориметров с двумя следящими оболочками по сравнению с калориметрами с одной следящей оболочкой. На этом основании можно сделать вывод о целесообразности использования калориметров с адиабатической и фоновой оболочками.

В последнем разделе второй главы рассмотрен вопрос о роли инерционности термоприемника и регистрирующей аппаратуры в калориметрическом опыте. Соотношение между исправленным подъемом температуры, измеренным по показаниям инерционного термоприемника или инерционной регистрирующей аппаратуры, и истинным исправлен-

ным подъемом температуры было выведено на основе общего соотношения (модель тела произвольной формы, помещенного в среду, температура которой произвольная функция времени). При выводе данного соотношения принимали, что в начальном и конечном периодах калориметрического опыта система находится в регулярном тепловом режиме.

Было показано, что исправленный подъем температуры, измеренный по показаниям инерционной аппаратуры, равен истинному исправленному подъему температуры. Полученный результат является приближенным и тем более близок к истине, чем более система близка к регулярному тепловому режиму. Таким образом, из полученного рассмотрения следует, что нет надобности вводить поправку, связанную с инерционностью термоприемника или регистрирующей аппаратуры для случая, когда система находится в регулярном тепловом режиме.

В третьей главе описываются используемые автором методы исследования термодинамических свойств в интервале температур 8–1200 К: калориметрия растворения, калориметрия смешения, низкотемпературная адиабатическая калориметрия, методы термодинамического моделирования.

Для определения энтальпий образования сверхпроводящих фаз и других купратов был выбран метод калориметрии растворения. Разработанная автором установка представляет собой универсальный калориметр для определения энтальпий растворения в органических и неорганических средах. Воспроизводимость калориметра по тепловому значению составляет 0,03 %. Чувствительность метода 3×10^{-3} Дж. Для достижения указанных выше характеристик калориметр был автоматизирован с использованием модуля, изготовленного в стандарте КАМАК.

Модуль включал в себя:

- 1) источник опорного напряжения 10 В с долговременной стабильностью 100 μ V и кратковременной стабильностью 10 μ V;
- 2) ЦАП (цифро-аналоговый преобразователь), предназначенный для задания и стабилизации напряжения нагревателя;
- 3) таймер ТМ1, управляющий временем включения ЦАП;
- 4) АЦП (аналогово-цифровой преобразователь), предназначенный для измерения сигналов с термодатчика, контроля напряжения и тока нагревателя;
- 5) таймер ТМ2, задающий время измерения АЦП;
- 6) коммутатор аналоговых сигналов;
- 7) выносной усилитель схемы измерения температуры, размещенный в термостате.

Программное обеспечение было написано на языке СИ. Проведенная автоматизация позволяет автоматически включать и выключать нагре-

ватель, измерять температуру термодатчика через заданные промежутки времени, проводить построение графиков и рассчитывать исправленный подъем температуры в опыте и калибровке.

С целью проверки правильности работы системы было проведено растворение стандартного вещества – хлорида калия. Результаты экспериментов показали, что в пределах погрешности полученная величина энтальпии растворения хлорида калия ($17,529 \pm 0,009$ кДж моль⁻¹) согласуется с рекомендованным в литературе значением ($17,524 \pm 0,007$ кДж моль⁻¹).

Для измерения теплоемкости в области низких температур (8–300 К) использовался низкотемпературный адиабатический калориметр, разработанный в лаборатории термодинамических исследований ИНХ СО РАН. Методическая надежность калориметра проверена измерением температурной зависимости бензойной кислоты (согласование с рекомендованными литературными данными в пределах 1 % в интервале 8–30 К и в пределах 0,2 % в интервале 30–300 К).

Для измерения температурных зависимостей приращений энтальпии в области температур 300–1200 К использовался метод калориметрии смешения (drop calorimetry). В данном методе образец помещался в кварцевую ампулу, нагревался в печи до определенной температуры и далее сбрасывался в массивный калориметр, окруженный изотермической оболочкой. Оценка суммарной погрешности экспериментально измеренного значения температурного приращения энтальпии образца составляла 0,5–0,7 % в зависимости от интервала температур. При этом учитывалась погрешность определения температуры вещества в печи, погрешность измерения энтальпии пустой ампулы и погрешность определения теплового значения калориметрического блока. В данном калориметре проводились измерения температурной зависимости приращений энтальпии стандартного вещества корунда (Al_2O_3). Измерения для образца массой 3 г были проведены в интервале температур 416–1333 К. Количество теплоты, вносимое пустой ампулой, составляло 35–40 %. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с рекомендованными в литературе значениями.

После составления сводки экспериментальных данных по энтальпиям, энтропиям, теплоемкостям высокотемпературных сверхпроводников и других купратов проводился расчет некоторых возможных фазовых равновесий, при этом применялся метод минимизации изобарно-изотермического потенциала системы при фиксированном наборе существующих фаз. Минимизация потенциала проводилась с помощью специальных программ, где предусмотрено использование термодина-

мической информации в том виде, в котором она хранится в фондах термодинамической базы Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ) (Титов В.А., Коковин Г.А., Кузнецов Ф.А. // Сб. науч. тр. "Прямые и обратные задачи химической термодинамики". – Новосибирск, изд-во "Наука", 1987. – С. 64–73). Программы позволяют по введенной термодинамической информации о свойствах конденсированных и газообразных фаз рассчитать количество молей фаз при заданных температурах и давлении.

В четвертой главе описаны синтез, идентификация и экспериментальные исследования термодинамических свойств высокотемпературных сверхпроводников и других купратов в интервале температур 8–1200 К.

Все используемые в данной работе для калориметрических экспериментов вещества были синтезированы и идентифицированы в Институте неорганической химии СО РАН, Чальмерском институте технологий и Гетеборгском университете (Швеция), Амес Лаборатории (США).

В ИНХ СО РАН были синтезированы образцы BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 , $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{BaLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{SrLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{LaCuO}_{6.5}$. Синтез 1:2:3 твердых растворов в системе Nd–Ba–Cu–O был проведен в Амес Лаборатории. Фазы 1:2:4 в системах Y(Gd)–Ba–Cu–O были синтезированы в Чальмерском университете технологий и Гетеборгском университете.

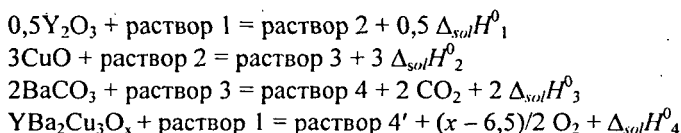
Фазы BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 , $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Nd}_{1-y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{BaLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{SrLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{LaCuO}_{6.5}$ были получены из оксидов редкоземельных элементов, оксида меди, карбонатов бария или стронция по методу керамической технологии. Соединения $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ были синтезированы методом золь-гель из нитратов.

В данной работе для идентификации использовалась порошковая дифрактометрия. Регистрацию порошковых дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН–3М (излучение $\text{Cu K}\alpha$) в лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН. Погрешность используемого метода порошковой дифрактометрии составляла 2–3 %.

Химический анализ образцов был выполнен в лаборатории контроля чистоты полупроводниковых материалов ИНХ СО РАН. Содержание меди и висмута в образцах определяли атомно-абсорбционным методом в пламени воздух–ацетилен. Относительное стандартное отклонение (S_r) в оптимальном интервале концентраций составляет 0,006–0,007. Содержание бария и стронция определяли методом фотометрии в пламени диоксид азота–ацетилен. Относительное стандартное отклонение – 0,006.

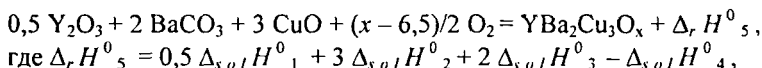
Содержание редкоземельных элементов определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III. Относительное стандартное отклонение – 0,004–0,005. Содержание кислорода определяли методом иодометрического титрования.

Калориметрия растворения выполнена совместно с Т.Л. Поповой. Калориметрический цикл для определения энтальпий образования соединений в системах с ВТСП фазами был построен таким образом, что энтальпия растворения исследуемого соединения сравнивалась с энтальпией растворения смесей на основе оксидов редкоземельных элементов, оксида меди, карбоната бария или карбоната стронция. Эксперименты проводились в 6н HCl при 323,15 К. Пример термохимического цикла для определения энтальпии образования Y123 фазы приведен ниже.



Здесь: раствор 1 = 6н HCl

На основании измеренных энтальпий растворения, допуская, что растворы 4 и 4', полученные различными путями, являются идентичными, можно записать в обобщенном виде следующую термохимическую реакцию:



Таким образом, появляется возможность получить величины энтальпий образования фаз с минимальным использованием литературных данных.

Здесь следует сказать, что основной трудностью в методе калориметрии растворения является установление идентичности конечного состояния растворов, полученных различными путями. Наибольшую трудность, судя по литературным данным, вызывает установление идентичности состояния меди.

В настоящей работе идентичность растворов устанавливалась путем снятия электронных спектров растворов. Растворы, полученные различными путями, становились идентичными при проведении экспериментов в воздушной атмосфере через 10 мин после того, как растворение закончилось. Исходя из этого обстоятельства, выбирались условия проведения опытов (атмосфера, длина главного периода).

Для установления того, что состояние растворов не меняется во времени, проводилось несколько калибровочных опытов после растворения вещества. Постоянство теплового эквивалента калориметра свидетельствовало в пользу того, что все процессы в растворах завершились или заторможены.

Созданием данного термохимического цикла решен ряд методических вопросов получения достоверных величин энтальпий образования купратов на основе редкоземельных и щелочноземельных элементов. В настоящее время данная методика является одной из немногих методик, которая позволяет получить совокупность термодинамических данных с минимальным использованием опорных литературных величин и решить вопрос об идентичности конечного состояния растворов, полученных различными путями.

В работе были изучены следующие серии веществ:

- 1) купраты иттрия и бария, смешанные купраты иттрия и гадолиния;
- 2) 1:2:3 фазы;
- 3) 1:2:4 фазы;
- 4) 2:1:1:1 фазы.

Экспериментально измеренные энтальпии растворения оксидов редкоземельных элементов, оксида меди, карбонатов бария и стронция явились базой для расчетов энтальпий различных реакций и энтальпий образования соединений.

На основе полученных методом калориметрии растворения экспериментальных данных были рассчитаны энтальпии образования BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 , $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$:

- из смесей, содержащих оксиды редкоземельных элементов, оксид меди, карбонат бария;
- из смесей бинарных оксидов;
- из $\text{Ba}(\text{тв})$, $\text{Cu}(\text{тв})$, $\text{Y}(\text{тв})$, $\text{Gd}(\text{тв})$, $\text{O}_2(\text{г})$ (стандартные энтальпии образования соединений).

В работе приводятся таблицы вышеуказанных величин при температурах 298,15–323,15 К. Данные приведены к стандартной температуре с использованием программ Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ).

Температурные зависимости теплоемкостей в области низких температур для BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ измерены методом низкотемпературной адиабатической калориметрии (8–300 К) совместно с Ю.Ф. Миненковым и Г.А. Березовским (ИНХ СО РАН). На основе этих данных рассчитаны энтропии и другие термодинамические функции купратов иттрия и бария. Полученные в работе при стандартных условиях ($P = 1$ атм, $T = 298,15$ К) термодинамические функции фаз 0:1:1, 2:0:2 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплоемкости и энтропии купратов бария и иттрия

Соединение	$S^0(298,15 \text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$C_p^0(298,15 \text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
BaCuO _{2,01} (тв)	117,6±0,6	94,27±0,14
BaCuO _{2,09} (тв)	121,0±0,5	96,89±0,05
Y ₂ Cu ₂ O ₅ (тв)	196,4±0,7	184,3±0,3

Измерения температурных зависимостей приращений энтальпий купрата бария были выполнены методом калориметрии смешения (330–1200 К) совместно с Ю.Г. Стениным, Т.Д. Карповой (ИНХ СО РАН). Данные были аппроксимированы квадратичной зависимостью. Погрешность аппроксимации не превышала 0,5 %. Сглаженная кривая была продифференцирована и для теплоемкости было получено следующее уравнение: $C_p^0 = 94,5200 + 0,02659 \times T$ Дж К⁻¹ моль⁻¹.

В главе описано получение термодинамических характеристик 1:2:3 фаз в системах Y(Нo,Gd,Nd)–Ba–Cu–O. Во всех исследуемых образцах отношение кислорода к редкоземельным элементам превышало 6. Следующие фазы были исследованы: HoBa₂Cu₃O_{6,89}, GdBa₂Cu₃O_{6,92}, YBa₂Cu₃O_x (x = 6,0; 6,36; 6,48; 6,56; 6,69; 6,91), NdBa₂Cu₃O_{6,87}, Nd_{1,1}Ba_{1,9}Cu₃O_{6,98}, Nd_{1,5}Ba_{1,5}Cu₃O_{7,18}.

С использованием программ БНД СМЭТ были рассчитаны следующие термодинамические характеристики:

- энтальпии реакций получения 1:2:3 фаз из оксидов редкоземельных элементов, оксида меди и карбоната бария;
- энтальпии реакций образования 1:2:3 фаз из бинарных оксидов;
- стандартные энтальпии образования 1:2:3 соединений из элементов.

Отмечается необычная особенность поведения энтальпий образования высокотемпературных сверхпроводников. Энтальпии образования 1:2:3 фаз из бинарных оксидов имеют достаточно большую отрицательную величину. В работе обсуждаются причины существенного отклонения энтальпий образования из оксидов от нулевого значения и причины существенного различия (около 40 кДж/моль) энтальпий образования при различном содержании кислорода. Найден один из возможных способов объяснения данных аномальных явлений – это аналогия с пероксидными соединениями.

Для соединений YBa₂Cu₃O_x построена зависимость энтальпий образования от содержания кислорода (рис. 3). Для 1:2:3 фаз в системе Nd–Ba–Cu–O построены зависимости энтальпий образования от содержания неодима и кислорода.

В конце раздела анализируется характер изменения термодинамических характеристик R123 соединений в системах Y(Ho,Gd,Nd)–Ba–Cu–O. Как основные выявлены следующие закономерности:

1) абсолютные величины энтальпий растворения оксидов редкоземельных элементов увеличиваются с увеличением радиусов редкоземельных элементов (рис. 4);

2) в отличие от энтальпий образования ряда других сложных оксидов энтальпии образования 1:2:3 фаз из бинарных оксидов являются отрицательными величинами и по абсолютной величине достигают значений 100–200 кДж моль⁻¹;

3) абсолютные величины энтальпий образования из оксидов в ряду Ho123, Y123, Nd123, Gd123 увеличиваются;

4) абсолютные величины энтальпий образования соединений Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_x из бинарных оксидов уменьшаются с увеличением содержания неодима.

Все закономерности выявлены впервые, поскольку впервые проведены исследования термодинамических свойств для широкого класса высокотемпературных сверхпроводников и других купратов.

Температурные зависимости теплоемкостей в области низких температур для фазы NdBa₂Cu₃O_{6,87} измерены методом низкотемпературной адиабатической калориметрии (8–300 К) совместно с В.Н. Наумовым, В.В. Ногтевой, Г.И. Фроловой. На основе полученных экспериментальных данных

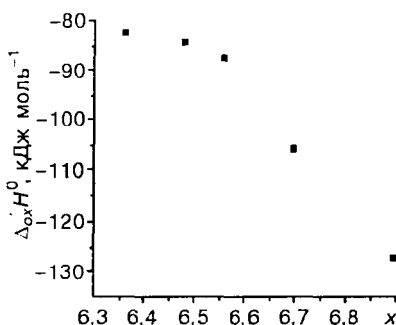


Рис. 3. Зависимость энтальпии образования Y123 фазы из бинарных оксидов от содержания кислорода

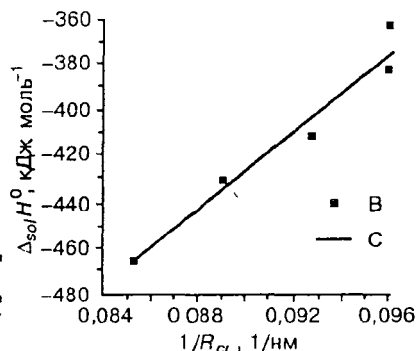


Рис. 4. Зависимость энтальпий растворения оксидов редкоземельных элементов от $1/R_r$:

B – экспериментально измеренные величины;

C – сглаженные величины

рассчитаны энтропии и другие термодинамические функции фазы Nd123. Ниже приведены величины для энтропий и теплоемкостей при стандартных условиях: $S^0(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}, \text{тв}, 298,15 \text{ K}) = 340,5 \pm 1,7 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, $C_p^0(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}, \text{тв}, 298,15 \text{ K}) = 290,6 \pm 0,5 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

Исследование температурных зависимостей температурных изменений энтальпии фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ в области средних и высоких температур было проведено методом калориметрии смешения (330 – 880 K). Результаты измерений температурных зависимостей были аппроксимированы квадратичной зависимостью: $H^0(T) - H^0(298,15 \text{ K}) = 85265 + 270,47 \times T + 5,2128 \times 10^{-2} \times T^2 \text{ Дж моль}^{-1}$ (330–880 K). Погрешность аппроксимации не превышала 0,5 %. Сглаженная кривая была продифференцирована и для теплоемкости было получено следующее выражение: $C_p^0(T) = 270,47 + 10,426 \times 10^{-2} T \text{ Дж моль}^{-1}$ (330–880 K).

Исследования 1:2:4 фаз были начаты в связи с тем, что в ряде работ была обнаружена термодинамическая неустойчивость 1:2:3 фазы в системе Y–Ba–Cu–O. В работе была исследована серия образцов следующих составов: $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Получены данные для энтальпий образования из бинарных оксидов, стандартные энтальпии образования, энтальпии образования из смесей оксидов редкоземельных элементов, карбоната бария, оксида меди. Полученные экспериментальные величины сравниваются с литературными данными. При анализе термодинамических данных для 1:2:4 фаз установлено, что здесь действуют те же закономерности, что и для 1:2:3 соединений.

После открытия ВТСП соединений в системах La–Sr–Cu–O, Y–Ba–Cu–O было открыто большое число новых систем, содержащих сверхпроводящие фазы. Сверхпроводники в новых системах зачастую обладали свойствами лучшими, чем их предшественники. Замена в системе Bi–Sr–Ca–Cu–O стронция и кальция на барий и лантан привело к открытию нового класса соединений. В работе были исследованы термодинамические характеристики 2:1:1:1 и других фаз в системах Bi–Sr–La–Cu–O, Bi–Sr(Ba)–La–Cu–O, Bi–Ba–La–Cu–O. Были рассчитаны энтальпии реакций образования из смесей, содержащих карбонат бария или карбонат стронция, оксид меди, оксид висмута, оксид лантана, стандартные энтальпии образования, энтальпии образования из смесей бинарных оксидов для следующих фаз: $\text{Bi}_2\text{BaLaCuO}_{6,5}$, $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{LaCuO}_{6,5}$, $\text{Bi}_2\text{SrLaCuO}_{6,5}$. Анализируются закономерности изменения термодинамических характеристик при замене бария на стронций.

В заключение обзора измеренных термодинамических характеристик следует сказать, что большинство термодинамических величин

измерено впервые. Измеренные в работе энтальпии образования купратов из смесей карбонатов бария или стронция, оксида меди, оксидов редкоземельных элементов ($\Delta_f H^0_{car}$) приведены в табл. 2. Приводимые погрешности рассчитаны для 95 % доверительного интервала с использованием соответствующих значений коэффициентов Стьюдента для 5–12 параллельных экспериментов. Возможная систематическая погрешность не вносит вклада в погрешности энтальпий растворения соединений.

Таблица 2

Энтальпии соединений и реакций в купратных системах

Соединение	$\Delta_f H^0_{car}(298,15\text{ K})$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_m H^0(298,15\text{ K})$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_f H^0(298,15\text{ K})$, кДж моль ⁻¹
BaCuO _{2,01} (ТВ)	+201,1±1,9	-71,4±1,9	-781,4±1,9
Y ₂ BaCuO ₅ (ТВ)	+190,5±3,6	-82,0±3,6	-2697,0±3,6
Gd ₂ BaCuO ₅ (ТВ)	+197,5±4,9	-75,0±4,9	-2624,5±4,9
HoBa ₂ Cu ₃ O _{6,89} (ТВ)	+413,5±7,3	-131,4±7,3	-2654,0±7,3
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,91} (ТВ)	+417,5±5,2	-127,5±5,2	-2662,0±5,2
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,69} (ТВ)	+439,1±5,8	-105,9±5,8	-2640,4±5,8
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,56} (ТВ)	+456,8±3,7	-88,1±3,7	-2622,6±3,7
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,48} (ТВ)	+460,2±3,9	-84,8±3,9	-2619,3±3,9
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,36} (ТВ)	+462,4±4,1	-82,6±4,1	-2617,1±4,1
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,0} (ТВ)	+451,1±7,5	-93,9±7,5	-2628,4±7,5
GdBa ₂ Cu ₃ O _{6,92} (ТВ)	+364,9±6,3	-180,1±6,3	-2681,8±6,3
NdBa ₂ Cu ₃ O _{6,87} (ТВ)	+380,9±6,0	-164,1±6,0	-2650,2±6,0
Nd _{1,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _{6,98} (ТВ)	+358,1±5,2	-159,7±5,2	-2681,5±5,2
Nd _{1,3} Ba _{1,5} Cu ₃ O _{7,18} (ТВ)	+279,7±6,8	-129,0±6,8	-2793,2±6,8
HoBa ₂ Cu ₄ O ₈ (ТВ)	+362,2±7,5	-182,7±7,5	-2867,3±7,5
YBa ₂ Cu ₄ O ₈ (ТВ)	+364,7±4,8	-180,3±4,8	-2876,8±4,8
DyBa ₂ Cu ₄ O ₈ (ТВ)	+358,1±9,2	-186,9±9,2	-2862,2±9,2
Y _{0,75} Gd _{0,25} Ba ₂ Cu ₄ O ₈ (ТВ)	+372,4±6,2	-172,6±6,2	-2860,9±6,2
Y _{0,5} Gd _{0,5} Ba ₂ Cu ₄ O ₈ (ТВ)	+359,2±6,7	-185,8±6,7	-2865,9±6,7
Bi ₂ BaLaCuO _{6,50} (ТВ)	+148,0±6,3	-124,5±6,3	-2309,6±6,3
Bi ₂ Sr _{0,5} Ba _{0,5} LaCuO _{6,50} (ТВ)	+137,5±8,2	-119,5±8,2	-2326,1±8,2
Bi ₂ SrLaCuO _{6,50} (ТВ)	+134,6±6,4	-106,9±6,4	-2335,0±6,4

Так, для энтальпии растворения купрата бария, измеренной с погрешностью 1,5 кДж моль⁻¹, оцененная возможная систематическая погрешность для доверительной вероятности 0,95 составляла 0,08 кДж моль⁻¹

В табл. 2 также приведены энтальпии образования купратов из бинарных оксидов ($\Delta_{ox}H^0$) и стандартные энтальпии образования купратов (Δ_fH^0). За стандартные состояния здесь приняты состояния, выбранные авторами справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ"/Под ред. Л.В. Гурвича.— М.: Наука, 1982–1987. Величины $\Delta_{ox}H^0$ и Δ_fH^0 были вычислены на основе измеренных величин $\Delta_fH^0_{car}$ с использованием литературных данных и программ расчета БНД СМЭТ. Литературные данные, необходимые для расчетов, приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Литературные данные по энтальпиям образования,
энтропиям и теплоемкостям соединений (БНД СМЭТ)**

Соединение	$\Delta_fH^0(298,15\text{ K}),$ кДж моль ⁻¹	$S^0(298,15\text{ K}),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$C_p^0(298,15\text{ K})$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
SrO (тв)	-591,0	55,58	45,25
BaO(тв)	-548,0	72,00	47,25
BaCO ₃ (тв)	-1214,0	112,1	85,98
SrCO ₃ (тв)	-1226,0	97,20	82,42
CO ₂ (тв)	-393,5	213,7	37,14
CuO(тв)	-162,0	42,74	42,30
Y ₂ O ₃ (тв)	-1905,0	99,16	102,5
Gd ₂ O ₃ (тв)	-1839,5	152,3	105,5
Nd ₂ O ₃ (тв)	-1808,3	158,6	111,3
Ho ₂ O ₃ (тв)	-1881,1	158,7	115,0
Dy ₂ O ₃ (тв)	-1862,7	150,6	116,3
La ₂ O ₃ (тв)	-1794,2	127,3	108,8
Bi ₂ O ₃ (тв)	-578,0	149,8	113,4
O ₂ (г)	0	205,0	29,28

Значения теплоемкостей, необходимые для пересчета $\Delta_fH^0_{car}$ от температуры 323,15 К к температуре 298,15 К, были взяты из БНД СМЭТ. Отсутствующие в БНД СМЭТ величины теплоемкостей для фаз BaCuO_{2,01}, NdBa₂Cu₃O_{6,87} были измерены автором совместно с сотрудниками лаборатории термодинамических исследований и приведены выше. C_p^0 соединений RBa₂Cu₃O_x (R = Y, Gd, Nd) взяты из работ сотрудников ИНХ СО РАН (Bessergenev V.G., Kovalevskaya Yu.A., Naumov V.N., Frolova G.I. // Physica C.— 1995.— V. 245.— P. 36–40; Naumov V.N., Frolova G.I., Amitin E.B., Fedorov V.E., Frolova G.I. // Physica C.— 1996.— V. 262.— P. 143–148) и работ Х. Атаке (Япония, частное сообщение). Теплоемкость фазы Y124 взята из работы Junod A., Eskert D., Graf T.,

Kaldis E., Karpinski J., Rusiecki S., Sanchez D., Triscone G., and Muller J. // *Physica C*.— 1990.— V. 168.— P. 47–56. Литературные данные для теплоемкостей фаз приведены в табл. 4. Теплоемкости фаз Y_2BaCuO_5 , $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{BaLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{SrLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LaCuO}_{6.5}$ были оценены по аддитивности с использованием литературных данных табл. 3.

Таблица 4

Литературные данные по энтропиям и теплоемкостям фаз R123
(R=Y,Gd,Ho) и Y124

Соединение	$S^0(298,15 \text{ K})$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$	$C_p^0(298,15 \text{ K})$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$	323,7	280,3
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$	343,4	285,6
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$	345,4	—
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	364,2	323,0

В табл. 3 и 4 приводятся также литературные данные по энтропиям соединений, которые будут необходимы в дальнейшем для расчета свободных энергий Гиббса реакций с участием высокотемпературных сверхпроводников и других купратов. Энтропии фаз Y_2BaCuO_5 , $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{DyBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{BaLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{SrLaCuO}_{6.5}$, $\text{Bi}_2\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{LaCuO}_{6.5}$ были оценены по аддитивности с использованием литературных данных табл. 3.

В пятой главе рассмотрен вопрос об устойчивости широкого класса высокотемпературных сверхпроводников по отношению к реакциям взаимодействия с внешними реагентами и реакциям распада на смеси отдельных фаз с потерей или без потери кислорода. Постановка вопроса является актуальной, ибо при использовании любых материалов, в частности, ВТСП, необходимо, чтобы эти материалы были устойчивыми по отношению к взаимодействию с внешними реагентами и не подвергались внутренним процессам деградации. Исследование устойчивости сверхпроводников является важным для решения как прикладных, так и фундаментальных задач материаловедения ВТСП. Например, в теории сверхпроводимости существует концепция, согласно которой любой сверхпроводник является термодинамически неустойчивой системой.

Устойчивость ВТСП рассмотрена в двух аспектах:

- 1) по отношению к реакциям взаимодействия с внешними реагентами, каковыми могут быть углекислый газ и вода;
- 2) по отношению к реакциям распада на смеси оксидов и купратов.

Вначале рассмотрены реакции взаимодействия купратов с внешними реагентами. Здесь рассмотрено взаимодействие с $\text{CO}_2(\text{г})$. Анализировались следующие фазы: 1:2:3 фазы в системах $\text{Y}(\text{Gd}, \text{Ho}, \text{Nd})\text{--Ba--Cu--O}$, 0:1:1 и 2:1:1 фазы в системах $\text{Y}(\text{Gd})\text{--Ba--Cu--O}$, 1:2:4 фазы в системах $\text{Y}(\text{Gd}, \text{Ho}, \text{Dy})\text{--Ba--Cu--O}$, 2:1:1:1 фазы в системах $\text{Bi--Ba}(\text{Sr})\text{--La--Cu--O}$. Анализ проводился на основании данных, приводимых в табл. 2. С использованием полученных в настоящей работе энтальпий реакций образования купратов из смесей BaCO_3 или SrCO_3 , CuO , R_2O_3 (см. табл. 2), измеренных в настоящей работе энтропий фаз $\text{BaCuO}_{2,01}$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}$ (см. табл. 1) и литературных данных по энтропиям соединений (табл. 3 и 4) были рассчитаны свободные энергии Гиббса реакций взаимодействия купратов с углекислым газом при стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$ для всех фаз, включая газовые).

Общий вывод, который был получен по отношению ко всем соединениям это то, что реакции взаимодействия высокотемпературных сверхпроводников с углекислым газом протекают самопроизвольно при температурах близких к комнатной. Это означает, что при использовании высокотемпературных сверхпроводников необходимо принимать меры предосторожности для устранения взаимодействия с углекислым газом. Факт взаимодействия высокотемпературных сверхпроводников с углекислым газом подтвержден экспериментально. Рентгенофазовый анализ показывает примеси BaCO_3 после хранения образца сверхпроводящей фазы или аналога на воздухе в течение 2–3 недель. Следует отметить, что в отношении к реакции взаимодействия с углекислым газом высокотемпературные сверхпроводники и другие купраты ведут себя одинаково.

Вторая рассматриваемая проблема – устойчивость сверхпроводников по отношению к реакциям распада на смеси бинарных оксидов, из которых они образуются. Анализ проблемы проводился с использованием энтальпий образования купратов из бинарных оксидов (см. $\Delta_{\text{ox}}H^0$ табл. 2). На основе измеренных в настоящей работе величин $\Delta_{\text{ox}}H^0(298,15 \text{ K})$, рассчитанных в настоящей работе $S^0(298,15 \text{ K})$ для $\text{BaCuO}_{2,01}$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}$ и литературных данных по энтропиям соединений (табл. 3 и 4) были рассчитаны свободные энергии Гиббса реакций распада высокотемпературных сверхпроводников и других купратов на смеси бинарных оксидов при стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$ для всех фаз, включая газовые).

Полученные данные показывают, что при комнатных температурах все сверхпроводники и их аналоги являются устойчивыми по отношению к реакциям распада на бинарные оксиды, то есть реакция распада ВТСП и купратов на оксид меди, оксиды редкоземельных элементов,

оксиды щелочноземельных элементов и кислород самопроизвольно не протекает при температурах, близких к комнатным.

Анализ термодинамических характеристик для 1:2:3 и 1:2:4 фаз из бинарных оксидов показывает, что для одних и тех же редкоземельных элементов величины $\Delta_{\text{ок}}H^0(298,15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{ок}}G^0(298,15 \text{ K})$ увеличиваются от 1:2:3 к 1:2:4 фазе. Это может быть объяснено тем, что в 1:2:4 фазе существуют двойные медь-кислородные слои, что стабилизирует структуру.

Полученные нами экспериментальные данные были использованы для того, чтобы изучить устойчивость фаз по отношению к реакциям распада на смеси, включающие купрат бария. Смеси на основе купрата бария были рассмотрены по следующей причине. Анализ сверхпроводящих фаз показывает, что основной примесью в ВТСП соединениях является BaCuO_2 . По этой причине была изучена устойчивость по отношению к реакциям распада на смеси, включающие данную фазу. Рассмотрение проблемы проводилось на основании измеренных в настоящей работе энтальпий образования высокотемпературных сверхпроводников и других купратов из смесей, содержащих R_2O_3 , CuO , $\text{BaCuO}_{2.01}$. Эти данные, литературные данные табл. 3 и 4 и данные по энтропиям фаз $\text{BaCuO}_{2.01}$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ (табл. 1) позволили рассчитать свободные энергии Гиббса реакций распада высокотемпературных сверхпроводников и других купратов на смеси оксидов и купрат бария при стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$ для всех фаз, включая газовые).

Проведенный анализ термодинамических характеристик R123 соединений позволяет заключить, что фазы 1:2:3 с иттрием и гольмием могут самопроизвольно распадаться на смеси, включающие купрат бария, при температурах, близких к комнатным.

В литературе установлено, что фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с содержанием кислорода, близким к 7, является неустойчивой при температурах, близких к комнатным. Неустойчивость 1:2:3 фазы в иттриевой системе была установлена в работах 1) Г.Ф. Воронина, 2) М.М. Щульца, М.М. Пивоварова и др., 3) А. Навротской и других авторов.

Рассмотрение термодинамических характеристик $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ фаз с гадолинием и неодимом показывает, что данные фазы при комнатных температурах не могут самопроизвольно распадаться на смеси, включающие купрат бария.

Анализ термодинамических характеристик R124 соединений показывает, что все 1:2:4 фазы при комнатных температурах не могут самопроизвольно распадаться на смеси, содержащие купрат бария. В главе проводится сопоставление данных настоящей работы с литературными данными. В литературе измерена энтальпия образования только для

фазы Y124. Анализируются совпадения и разногласия полученных в данной работе величин с литературными данными. После рассмотрения вопроса об устойчивости высокотемпературных сверхпроводников и других купратов можно сделать следующие общие выводы:

1) изучение устойчивости сложных оксидов в системах R–Ba–Cu–O по отношению к реакциям распада на смеси, содержащие оксид меди, оксиды редкоземельных элементов и купрат бария, позволило установить, что фазы Y123, Ho123 при температурах, близких к комнатным, могут самопроизвольно распадаться на смеси, включающие CuO, R_2O_3 , BaCuO₂, а фазы Gd123, Nd123, R124 – не могут;

2) анализ устойчивости купратов по отношению к реакциям взаимодействия с углекислым газом и реакциям распада на смеси бинарных оксидов показывает, что все изученные высокотемпературные сверхпроводники и другие купраты при температурах, близких к комнатным, являются неустойчивыми по отношению к реакциям взаимодействия с углекислым газом и являются устойчивыми по отношению к реакциям распада на смеси бинарных оксидов.

Перед проведением расчетов фазовых равновесий в системах R–Ba–Cu–O попытаемся использовать полученные в данной работе экспериментальные данные по термодинамике системы Y–Ba–Cu–O для понимания вопроса, каким образом при высоких температурах образуется сверхпроводящая 1:2:3 фаза в данной системе, если при комнатных температурах данная фаза является неустойчивой по отношению к реакциям распада на смеси, содержащие купрат бария. В работе были рассчитаны свободные энергии Гиббса реакций образования $YBa_2Cu_3O_x$ фазы ($x = 6,0; 6,36; 6,48$) из смесей, содержащих 2:1:1 фазу, оксид меди и купрат бария в интервале температур 300–1200 К ($P = 1$ атм). Анализ полученных результатов показывает, что только фаза с содержанием кислорода 6,0 является устойчивой при высоких температурах по отношению к реакции распада на смесь, содержащую Y_2BaCuO_5 , BaCuO₂, CuO.

В последней части раздела об устойчивости высокотемпературных сверхпроводников и других купратов рассмотрена термодинамика реакций в системах Bi–Sr(Ba)–R–Cu–O. Данные системы выбраны для анализа по той причине, что в них существуют экспериментальные данные по синтезу 2:1:1:1 фаз практически для всех редкоземельных элементов. Эти исследования показывают, что индивидуальные фазы 2:1:1:1 в данных системах можно получить только для лантана, празеодима и неодима. Для других редкоземельных элементов образуется смесь продуктов, где основным компонентом является фаза BiBa₂RO₆.

Для того, чтобы понять, действительно ли не могут образовываться индивидуальные 2:1:1:1 фазы с редкоземельными элементами, такими как Y, Gd, Dy, Eu, необходимо было оценить энтальпии образования 2:1:1:1 фаз с различными редкоземельными элементами, а далее рассчитать свободную энергию Гиббса.

На основе измеренных в работе экспериментальных данных с использованием программ БНД СМЭТ были рассчитаны свободные энергии Гиббса для фаз $\text{Bi}_2\text{BaLaCuO}_{6,5}$, $\text{Bi}_2\text{SrLaCuO}_{6,5}$, $\text{Bi}_2\text{BaYCuO}_{6,5}$, $\text{Bi}_2\text{BaNdCuO}_{6,5}$ при температурах 300–1000 К. Полученные результаты показывают, что 2:1:1:1 фаза как индивидуальная может образовываться в системах Bi–Sr(Ba)–La(Nd)–Cu–O, в то время как в системе Bi–Ba–Y–Cu–O фаза 2:1:1:1 образовываться не может. То же самое наблюдается в экспериментах по синтезу 2:1:1:1 фаз.

Здесь следует отметить следующее. Расчеты для систем Bi–Sr(Ba)–R–Cu–O (R=La, Nd, Y) проведены для $P = 1$ атм. Эксперименты по синтезу 2:1:1:1 фаз проводились при различных давлениях кислорода и CO_2 . Изменение давление кислорода в пределах 0,1–1 атм. существенным образом не сказывается на результатах расчетов. Изменение давления CO_2 может внести изменения в результаты расчетов. Однако в любом случае 2:1:1:1 фазы в системах Bi–Ba–La(Nd)–Cu–O будут образовываться при более низких температурах, чем фаза того же состава в системе Bi–Ba–Y–Cu–O.

Прежде чем перейти к расчету фазовых превращений в системах R–Ba–Cu–O, изложим подробно методику расчета фазовых равновесий в сложных оксидах на примере системы Cr–Si–W–O. Анализ данной системы сделан авторами впервые. Работа эта была предпринята в связи с тем, что слои силицидов металлов (W, Cr) совместимы с другими материалами и в отличие от других материалов сохраняют проводящие свойства в широком интервале температур, а также являются устойчивыми по отношению к внешним реагентам. С целью определения состава фаз, получающихся при выращивании проводящих пленок с участием Cr, W, Si на подложках из кремния и двуокиси кремния, была предпринята попытка по расчету фазовых равновесий в системе Cr–Si–W–O. Необходимые для проведения расчетов данные о фазах в системах Cr–Si, W–Si, Cr–O, Si–O, W–O взяты из литературы. Надежные данные о тройных соединениях в системе Cr–Si–W–O отсутствуют. При проведении расчетов фазы считались фазами постоянного состава, факты наличия областей гомогенности из оксидов, силицидов и других соединений, а также взаимной растворимости во внимание не принимались. Здесь необходимо отметить, что для решения поставленной задачи

несущественно образование вольфрамом и хромом твердых растворов. Поэтому, при расчетах (с целью упрощения последних), этот факт не учитывался. Приближение постоянства газовой фазы в данном случае приемлемо. Перед проведением термодинамического моделирования все известные сведения о термодинамических величинах были подвергнуты критическому анализу с целью выяснить вопрос об устойчивости соединений в интересующем интервале условий. В результате анализа выяснено, что из известных соединений W_2O_5 , WO_2 , WO_3 , W_3O , W_3O_8 , $W_{14}O_{11}$, $W_{10}O_{29}$, CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_8O_{27} , CrO_3 , Cr_5O_{12} , SiO , SiO_2 устойчивыми могут быть только WO_2 , WO_3 , W_3O , Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 , SiO , SiO_2 . Относительно тройных соединений Cr_2SiO_4 , Cr_2WO_6 , $CrWO_6$ был сделан вывод, что эти соединения являются термодинамически неустойчивыми. Отдельной серией экспериментов было установлено, что не имеет значения, какую двуокись кремния использовать – аморфную или кристаллическую. Перед анализом системы $Cr-Si-W-O$, была проанализирована более простая система $Cr-Si-O$.

При постоянном составе кислорода или двуокиси кремния при анализе системы $Cr-Si-O$ было отмечено, что действует следующая закономерность. Когда количество хрома мало, наблюдаются соединения с наибольшим содержанием кремния (Si , $CrSi_2$). По мере того, как содержание хрома увеличивается, а кремния уменьшается, наблюдается следующая естественная последовательность соединений $CrSi$, Cr_3Si_3 , Cr_7Si , а кремний исчезает. По построенной диаграмме легко определить, что получится в результате спекания хрома с кремнием при различных соотношениях исходных компонентов.

Расчеты в системе $Cr-Si-W-O$ проведены таким же образом, как и в системе $Cr-Si-O$. Было отмечено, что здесь действует та же закономерность, что и в системе без вольфрама. Когда количество хрома мало, фазы состоят из соединений с большим содержанием кремния, по мере увеличения хрома появляются соединения в последовательности соответствующей увеличению хрома в соединениях. Для вольфрама эта закономерность проявляется в постепенном исчезновении силицидов вольфрама и появлении чистого вольфрама (WSi_2 , W_5Si_3 , W). Построенная плоская диаграмма позволяет прогнозировать, какие именно соединения получаются при том или ином соотношении $Cr:Si:W:O$. Построенная диаграмма позволяет для четырехкомпонентной системы определить, из каких фаз будут состоять переходные слои при выращивании проводящих пленок на основе кремния, вольфрама, кремния, а также последовательность этих слоев.

Представленный расчет совпадает с проведенными экспериментами, осуществленными из плазмы хрома, вольфрама, кремния на подложку из двуокиси кремния. При температуре 773 К по данным эксперимента было выяснено, что образуются CrSi , Cr_3Si , Cr_5Si_3 . По мере увеличения кислорода наблюдается переход от слоя $\text{CrSi}-\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{SiO}_2$ к слою $\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{Cr}_3\text{Si}-\text{SiO}_2$. Согласно проведенным расчетам должен наблюдаться переход от слоя $\text{CrSi}-\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{SiO}_2-\text{W}_5\text{Si}_3$ к слою $\text{Cr}_5\text{Si}_3-\text{Cr}_3\text{Si}-\text{SiO}_2-\text{W}_5\text{Si}_3$. Соединения с вольфрамом могут быть не обнаружены из-за малых количеств (меньше одного процента).

Во втором разделе пятой главы проведен расчет фазовых превращений в системах $\text{R}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}$) в области температур 300–1200 К. Перед этим были проанализированы литературные данные о строении фазовой диаграммы системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$. Установлено, что литературная информация фрагментарна и противоречива. Таким образом, триангуляция полной фазовой диаграммы в настоящее время невозможна. Поэтому здесь мы ограничились рассмотрением некоторых возможных фазовых реакций.

С целью проверки возможности использования термодинамических данных, полученных на закаленных образцах, для описания процессов получения ВТСП соединений, происходящих при высоких температурах, был проведен расчет фазовых равновесий в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ вблизи состава 1:2:3.

Расчет фазовой диаграммы системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ не проводился по той причине, что сводка термодинамических данных для этой системы не является полной.

Методика расчета была такой же, как описано для системы $\text{Cr}-\text{Si}-\text{W}-\text{O}$. Сводка термодинамических данных для расчета равновесий была составлена на основе измеренных в данной работе энтальпий образования (см. табл. 2), энтропий, теплоемкостей соединений системы иттрий–барий–медь–кислород (см. табл. 1, 3, 4) и термодинамических характеристик, имеющихся в БНД СМЭТ.

Сводка включает данные по энтальпиям, энтропиям и теплоемкостям для следующих соединений: $\text{Y}(\text{ж})$, $\text{Y}(\text{тв})$, $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{ж})$, $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{тв})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв})$, $\text{CuO}(\text{ж})$, $\text{CuO}(\text{тв})$, $\text{Cu}(\text{ж})$, $\text{Cu}(\text{тв})$, $\text{BaO}(\text{ж})$, $\text{BaO}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.36}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.69}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}(\text{тв})$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8(\text{тв})$, $\text{BaCuO}_{2.01}(\text{тв})$, $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5(\text{ж})$, $\text{Ba}(\text{ж})$, $\text{Ba}(\text{тв})$, $\text{Y}_2\text{O}_2(\text{г})$, $\text{Y}_2\text{O}(\text{г})$, $\text{YO}_2(\text{г})$, $\text{YO}(\text{г})$, $\text{O}_3(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{CuO}(\text{г})$, $\text{Cu}_2(\text{г})$, $\text{BaO}(\text{г})$, $\text{Ba}_2(\text{г})$, $\text{Ba}(\text{г})$, $\text{Cu}(\text{г})$, $\text{O}(\text{г})$, $\text{Y}(\text{г})$.

Расчет равновесий был проведен в интервале температур 300 – 1200 К ($P = 1$ атм) по программам БНД СМЭТ. Отдельной серией

расчетов было установлено, что изменение давления кислорода в пределах 1–0,21 атм существенным образом не скажется на результатах расчета фазовых превращений.

Проводилось два варианта расчета:

1) с теплоемкостями для фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, BaCuO_2 , измеренными методом калориметрии смешения в интервале температур 300–1200 К;

2) с теплоемкостями для фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, BaCuO_2 , полученными путем экстраполяции низкотемпературных данных в область высоких температур (300–1200 К) по методике, разработанной В.Н. Наумовым (ИНХ СО РАН).

Оба расчета дали совпадающие результаты до температур 900 К, что свидетельствует о возможности использования данных по теплоемкостям, полученных путем экстраполяции низкотемпературных величин в область высоких температур, для расчета фазовых равновесий в системах-аналогах в случае отсутствия экспериментально измеренных значений теплоемкости..

Согласно результатам расчетов, в интервале температур 300–700 К существует смесь фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, BaCuO_2 , CuO , в интервале температур 700–1000 К – смесь фаз Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 , CuO . При высоких температурах (1000–1200 К) образуется фаза с низким содержанием кислорода. В данном случае это фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0}$. Фаза с содержанием кислорода $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ не имеет области существования в интервале температур 300–1200 К.

В настоящее время одной из многообещающих ВТСП систем является система Nd-Ba-Cu-O , соединения которой при отжиге в надлежащих условиях обладают высоким пиннингом магнитных вихрей. В связи с перспективностью использования данной системы в пятой главе проведен расчет фазовых превращений в системе Nd-Ba-Cu-O . Методика расчета равновесий, интервалы температур и давлений были такими же, как описано выше для системы Y-Ba-Cu-O .

Расчет равновесий проводили с использованием термодинамических характеристик следующих фаз: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0}(\text{тв})$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}(\text{тв})$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,87}(\text{тв})$, $\text{BaCuO}_{2,01}(\text{тв})$, $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{ж})$, $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{тв})$, $\text{Nd}(\text{ж})$, $\text{Nd}(\text{тв})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв})$, $\text{CuO}(\text{ж})$, $\text{CuO}(\text{тв})$, $\text{Cu}(\text{ж})$, $\text{Cu}(\text{тв})$, $\text{BaO}(\text{ж})$, $\text{BaO}(\text{тв})$, $\text{Ba}(\text{ж})$, $\text{Ba}(\text{тв})$, $\text{NdO}(\text{г})$, $\text{O}_3(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{CuO}(\text{г})$, $\text{Cu}_2(\text{г})$, $\text{BaO}(\text{г})$, $\text{Ba}_2(\text{г})$, $\text{Ba}(\text{г})$, $\text{Cu}(\text{г})$, $\text{O}(\text{г})$, $\text{Nd}(\text{г})$. Согласно результатам проведенных расчетов, при умеренных температурах (300–500 К) существует фаза Nd123 с высоким содержанием кислорода. При высоких температурах (1000–1200 К) появляется фаза Nd123 с низким содержанием кислорода.

В приложении рассмотрены конкретные модели калориметров с целью найти аналитические выражения для тепловых эквивалентов и про-

следить влияние изменения тех или иных величин на результаты расчетов калориметрического опыта. Примеры рассмотренных в работе моделей калориметров приведены ниже.

Модель массивного калориметра с распределенным источником выделения теплоты и термоприемником

В работе рассмотрен случай, когда массивный калориметр является телом произвольной формы, а внутри него находятся распределенный источник выделения теплоты и распределенный термоприемник. В данном случае получена пропорциональность между исправленным подъемом температуры, измеренным в одной области, и количеством теплоты, выделившимся в другой области. Тепловой эквивалент в этом случае зависит от условий теплообмена, от местоположения областей термоприемника и источника выделения теплоты.

Модель массивного калориметра с измерением среднеповерхностной температуры термоприемника

Рассмотрен случай массивного калориметра произвольной формы, когда измеряется среднеповерхностная температура калориметра. В данном случае тепловой эквивалент (H_3) не зависит от местоположения источника выделения теплоты и равен $H_3 = C/\psi$, где ψ – критерий неравномерности Кондратьева, C – полная теплоемкость.

Модель массивного калориметра-шара

Калориметр моделировали шаром с источником тепловыделения в центре. Отметим, что преимуществом разработанного в данной работе подхода является то, что для нахождения теплового эквивалента в данном случае нет надобности решать нестационарную краевую задачу. Достаточно решить стационарную краевую задачу. При решении уравнения Лапласа в сферических координатах было найдено следующее выражение для теплового эквивалента массивного калориметра-шара:

$$H_3 = C[1/3\mu(1/Bi - (R-r_i)/r_i)].$$

Анализ данного выражения показал, что можно подобрать положение термоприемника (r_i), когда $H_3 = C$. В случае малых Bi это $r_i = 5/6 R$.

Массивный калориметр, моделированный в форме
неограниченного цилиндра с источником тепловыделения в центре

При решении уравнения Лапласа для случая неограниченного цилиндра с источником тепловыделения в центре для случая слабого теплообмена было найдено:

$$H_3 = C\{1 - \text{Bi}(\ln R/r_i - 1/2)\}.$$

Из полученного выражения следует, что при $r_i = 0,6 R$ тепловой эквивалент не зависит от условий теплообмена и равен полной теплоемкости калориметра, что может быть использовано для повышения стабильности калориметров.

На основе полученных в данной работе аналитических выражений для тепловых эквивалентов калориметров решался вопрос о величине систематической погрешности, когда тепловыделение в основном и градуировочном опытах происходит в разных местах. Пусть термодатчик расположен в центре шара радиуса R , и в основном опыте тепловыделение происходит на поверхности, а в градуировочном – на радиусе $0,5 R$. Для случая слабого теплообмена было получено: $H_3 = 1,0002 C$ ($r_q = R$), $H_3 = 0,9992 C$ ($r_q = 0,5 R$). Погрешность составляла 0,1 %. Для прецизионной калориметрии это существенная величина.

Можно также проследить влияние условий теплообмена на величину теплового эквивалента. Для калориметра-шара в случае, если $\text{Bi} = 10^{-3}$, $H_3 = 0,9992 C$. Если $\text{Bi} = 5 \times 10^{-3}$ тепловой эквивалент равен $H_3 = 0,9960 C$. Относительная погрешность составляет 0,3 %, что также существенная величина.

В приложении приведен текст программы, используемой в автоматизированном калориметре растворения. Приведены энтальпии растворения фаз в купратных системах, термодинамические и другие величины, используемые для расчетов термодинамических характеристик высокотемпературных сверхпроводников и других купратов в настоящей работе.

В заключение следует сказать следующее.

В работе проведено исследование термодинамических характеристик высокотемпературных сверхпроводников и других купратов комплексом калориметрических методов: калориметрия растворения, калориметрия смешения, низкотемпературная адиабатическая калориметрия.

Методом калориметрии растворения при $T=323,15$ К измерены энтальпии растворения оксидов редкоземельных элементов (R_2O_3 , где $R = Y, Gd, Ho, Nd, Dy$), оксида меди, карбоната бария, карбоната строн-

ция, 1:2:3 фаз в системах Y(Gd, Ho, Nd)-Ba-Cu-O, купрата бария, 2:1:1 фаз в системах Y(Gd)-Ba-Cu-O, 1:2:4 фаз в системах Y(Gd, Ho, Dy)-Ba-Cu-O, 2:1:1:1 фаз в системах Bi-Sr(Ba)-La-Cu-O. Всего исследовано около 30 соединений. Фазы Gd_2BaCuO_5 , $GdBa_2Cu_3O_{6.92}$, $HoBa_2Cu_3O_{6.89}$, $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$, $Nd_{1.1}Ba_{1.9}Cu_3O_{6.98}$, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7.18}$, $BiSrLaCuO_{6.5}$, $BiSr_{0.5}Ba_{0.5}LaCuO_{6.5}$, $Bi_2BaLaCuO_{6.5}$, $HoBa_2Cu_4O_8$, $DyBa_2Cu_4O_8$, $Y_{0.75}Gd_{0.25}Ba_2Cu_4O_8$, $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_4O_8$ изучены данным методом впервые. С использованием полученных экспериментальных данных рассчитаны (см. табл. 2) энтальпии образования вышеуказанных соединений из различных компонентов.

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии (8–300 K) изучены температурные зависимости теплоемкостей купрата бария, купрата иттрия, фазы Nd123 (см. табл. 1). Соединение $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$ изучено данным методом впервые.

Методом калориметрии смешения (300–1200 K) изучены температурные зависимости приращений энтальпий соединений $YBa_2Cu_3O_{6.91}$, $BaCuO_2$. Полученные в настоящей работе величины позволили уточнить имеющиеся в литературе данные $H^0(T) - H^0(298,15\text{ K})$ для фаз 1:2:3, 0:1:1 в системе Y-Ba-Cu-O.

В работе решен ряд вопросов получения достоверной экспериментальной термодинамической информации для широкого класса купратов на основе редкоземельных и щелочноземельных элементов. Обобщены результаты термодинамических исследований по высокотемпературным сверхпроводникам и другим купратам для большого числа сложных оксидных систем. Полученная совокупность термодинамических данных для широкого класса купратных систем на основе редкоземельных и щелочноземельных элементов является базой для прогнозирования термодинамических характеристик в системах-аналогах.

ВЫВОДЫ

1. Разработан термохимический цикл, позволяющий методом калориметрии растворения получить энтальпии образования высокотемпературных сверхпроводников и других купратов с минимальным использованием опорных литературных величин и провести проверку полученных результатов. Важным элементом методики является возможность установления идентичности конечных состояний растворов, полученных различными путями.

2. Впервые комплексом калориметрических методов в широком интервале температур (8–1200 K) исследованы термодинамические характе-

ристики более чем 20 фаз в системах R–Ba–Cu–O (R = Y, Gd, Ho, Dy, Nd) и других купратных системах. На основе полученной совокупности экспериментальных данных проведен расчет энтальпий образования 1:2:3, 1:2:4, 0:1:1 и других соединений из различных компонентов. Впервые представлены данные для более чем 100 реакций.

3. В результате систематического исследования термодинамических свойств соединений в купратных системах выявлены закономерности изменения термодинамических характеристик фаз в этих системах.

4. Проведено обобщение термодинамических исследований в системах Bi–Sr(Ba)–Cu–R–O. С использованием экспериментально измеренных термодинамических характеристик 2:1:1:1 фаз проведен прогноз условий синтеза индивидуальных соединений заданного состава в вышеуказанных системах. Данные прогноза подтверждены экспериментами по синтезу.

5. Обобщены результаты исследований устойчивости высокотемпературных сверхпроводников и других купратов по отношению к реакциям взаимодействия с углекислым газом и реакциям распада на смеси оксидов и купратов при температурах, близких к комнатным.

6. Рассмотрена обобщенная модель калориметрической системы – калориметр, моделированный твердым телом произвольной формы, помещенный в среду произвольной температуры. С использованием анализа обобщенного решения уравнения теплопроводности получено соотношение между исправленным подъемом температуры и полным количеством теплоты, выделившимся в калориметре. На основе полученного общего соотношения рассмотрены модели калориметров с различными типами оболочек и модель инерционного термоприёмника.

Настоящая работа с 1987 г. и по настоящее время поддерживается Министерством науки и технологий РФ, направление "Сверхпроводимость", секция "Основы химии сверхпроводников". Автор благодарит руководство секции за неоценимую поддержку данного исследования.

Автор выражает глубокую признательность за постоянную помощь в выполнении настоящей работы академику Ф.А. Кузнецову, д.х.н. В.А. Титову, к.х.н. Я.В. Васильеву, к.ф.-м.н. В.Н. Наумову и всему коллективу лаборатории термодинамики неорганических материалов ИХ СО РАН.

Автор благодарит д.х.н. В.А. Титова, д.х.н. В.И. Белеванцева, д.х.н. Л.А. Борисову, д.х.н. И.Г. Васильеву, д.х.н. Т.П. Смирнову, д.ф.-м.н. В.Р. Белослудова, д.х.н. В.Е. Федорова за ряд ценных замечаний, высказанных в результате обсуждения настоящей работы, что позволило существенным образом улучшить изложение, в особенности, глав 3 и 5.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. О динамических ошибках в калориметрических измерениях // Тезисы докл. 8 Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике.– Иваново, 1979.– С. 463.
2. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Тепловой эквивалент линейных калориметрических систем // Тезисы докл. 9 Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике.– Тбилиси, 1982.– С. 432–434.
3. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Массивный адиабатический калориметр // Там же.– С. 435–437.
4. Мацкевич Н.И., Васильев Я.В., Стенин Ю.Г., Горш Л.Э. Адиабатический калориметр с микропечью в бомбе // Тезисы докл. 2 Всесоюз. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников".– М., 1983.– С. 431–433.
5. Мацкевич Н.И., Стенин Ю.Г., Горш Л.Э., Васильев Я.В. Адиабатический массивный калориметр // Электронная техника. Сер. 6. Материалы.– 1984.– Вып. 10(195).– С. 58–66.
6. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Теоретические основы метода теплового эквивалента в калориметрии // Тезисы докл. 10 Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике.– М., 1984.– С. 572–573.
7. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Теория линейных калориметрических систем // Сб. науч. тр. «Калориметрия в адсорбции и катализе» / Ред. к.х.н. Ю.Д. Панкратьева.– Новосибирск: изд-во ИК СО РАН, 1984.– С. 90–124.
8. Мацкевич Н.И. Тепловой эквивалент калориметров цилиндрической формы // Тезисы докл. 3 Всесоюз. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников".– М., 1986.– С. 320–321.
9. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Поправка на теплообмен и тепловой эквивалент калориметров с адиабатической оболочкой // Тезисы докл. 11 Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике.– Новосибирск, 1986.– С. 179–180.
10. Мацкевич Н.И., Васильев Я.В. Оценка неравномерности температуры в металлических адиабатических оболочках // Там же.– С. 203–204.

11. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Роль инерционности термоприемника в калориметрических экспериментах // ЖФХ.– 1981.– Т. 55.– С. 1410–1415.
12. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И., Стенин Ю.Г. Новое определение теплоты образования трииодида и моноиодида индия. Массивный адиабатический калориметр // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.– 1987.– Вып. 2.– С. 3–8.
13. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Поправка на теплообмен и тепловой эквивалент калориметров с адиабатической оболочкой // ЖФХ.– 1988.– Т. 62.– С. 3172–3179.
14. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Тепловой эквивалент калориметров с автоматически управляемой адиабатической оболочкой // ЖФХ.– 1988.– Т. 62.– С. 3180–3185.
15. Мацкевич Н.И., Осипова Г.Е. Фазовые превращения в системе Cr–Si–W–O.– Новосибирск, 1987.– 23 с. (Препринт / РАН. Сиб. отд-е. Институт неорган. химии, № 87-05).
16. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. К вопросу о влиянии инерционности термоприемника на результаты расчета калориметрического опыта.– Новосибирск, 1978.– 26 с.– Деп. в ВИНТИ, № 2543-78.
17. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Тепловой эквивалент массивных калориметров.– Новосибирск, 1981.– 18 с.– Деп. в ВИНТИ, № 4392-81.
18. Мацкевич Н.И., Осипова Г.Е. Фазовые превращения в системе Cr–Si–W–O // Тезисы докл. 4 Всесоюз. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников".– Зеленоград, 1990.– С. 6.
19. Matskevich N.I., Titov V.A., Kravchenko V.S., Samoilov P.P. Enthalpies of some chemical processes including the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor // 1 All-Union conference on problems of HTSC material diagnostics.– Chernogolovka, Russia, 1989.– P. 67.
20. Matskevich N.I., Titov V.A., Kuznetsov F.A., Kravchenko V.S. On thermodynamic stability of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Eighth Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds.– Kishinev, Moldavia, 1990.– P. 202.
21. Репков В.В., Мацкевич Н.И., Осипова Г.Е., Ерофеев С.Г. Автоматизированный калориметр растворения с изотермической оболочкой.– Новосибирск, 1990.– 23 с.– (Препринт / РАН. Сиб. отд-е. Институт неорган. химии, № 90-11).

22. Мацкевич Н.И., Попова Т.Л., Титов В.А., Кравченко В.С., Шабурова В.П., Потапова О.Г. Термодинамическая стабильность фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // ЖФХ.– 1993.– Т. 67, № 7.– С.1342–1344.
23. Matskevich N.I., Kuznetsov F.A., Popova T.L., Titov V.A., Kravchenko V.S., Shaburova V.P., Potapova O.G. On the thermodynamic stability of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconducting phase // Mendeleev Communications.– 1993.– No. 1.– P. 29–30.
24. Matskevich N.I., Titov V.A., Popova T.L., Shaburova V.P. Enthalpies of formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and BaCuO_2 from oxides // Intern. Symp. on Calorim. and Chem. Thermodyn.– Moscow, Russia, 1991.– P. 44–45.
25. Repkov V.V., Matskevich N.I., Osipova G.E. An automatic system for calorimetric measurement // Intern. Symp. on Calorim. and Chem. Thermodyn.– Moscow, Russia, 1991.– P. 220–221.
26. Matskevich N.I., Titov V.A. Enthalpies of formation of some substances in $\text{Y}(\text{Gd})\text{–Ba–Cu–O}$ systems // 4th Eur. Conf. on Solid State Chem.– Dresden, Germany, 1992.– P. 328.
27. Мацкевич Н.И., Попова Т.Л., Золотова Е.С., Стариков М.А. Термодинамика образования фазы $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Изв. СО АН СССР. Сиб. хим. ж.– 1992.– Вып. 5.– С. 85–88.
28. Мацкевич Н.И. Термодинамические характеристики некоторых реакций с фазами Y_2BaCuO_5 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ // Изв. СО АН СССР. Сиб. хим. ж.– 1993.– Вып. 2.– С. 119–122.
29. Мацкевич Н.И., Титов В.А., Попова Т.Л., Золотова Е.С. Энтальпии некоторых реакций, включающих фазу $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Тезисы докл. 13 Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике.– Красноярск.– 1991.– С. 141.
30. Matskevich N.I. Thermodynamics of some reactions in the Gd–Ba–Cu–O system // Thermochim. Acta.– 1994.– V. 254.– P. 41–45.
31. Naumov N., Matskevich N., Samoilov P., Fedorov V. Size effect in rare earth stabilisation of $\text{Bi}_2\text{BaLnCuO}_x$ family // J. Alloys and Compounds.– 1995.– V. 225.– P. 604–608.
32. Matskevich N.I. The energy equivalent of massive calorimeters with isothermal and automatically operated adiabatic jackets // 49th calorimetry conference.– Santa Fe, New Mexico, USA, 1994.– P. 103.

33. Matskevich N.I. Thermodynamic properties of some substances in the Y(Ho,Gd)–Ba–Cu–O systems // 49th calorimetry conference.– Santa Fe, New Mexico, USA, 1994.– P. 102.
34. Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G., Samoilov P.P. Heat capacities and BaCuO₂ thermodynamic function in the temperature range of 7,88–305 K // Thermochim. Acta.– 1996.– V. 278.– P. 1–8.
35. Naumov N.G., Matskevich N.I., Samoilov P.P., Fedorov V.E. Size effect in rare earth stabilisation of Bi₂BaLnCuO_x family // Proc. of 2nd Int. Conf. of f-elements.– Finland, 1994.– P. 342.
36. Fedorov V.E., Naumov N.G., Samoilov P.P., Zakharchuk N.F., Matskevich N.I., and Paek U-Hyon. Phase stability and electronic properties of Bi₂BaLnCuO_x cuprates with structure 2201 type // Bull. of the Korean Chem. Soc.– 1995.– No. 6.– P. 484–489.
37. Matskevich N.I., Popova T.L., Johansson L.–G. and Berastegui P. Synthesis and thermodynamic characteristics of 124 phases in the Y,Gd–Ba–Cu–O system // The third M.V. Mokhosoev memorial Int. Sem. on New Mater.– Irkutsk, Russia, 1996.– P. 32.
38. Matskevich N.I., Popova T.L., Johansson L.–J., Berastegui P. Thermochemistry of 1:2:4 phases in the Ho₂O₃–CuO–BaO, Dy₂O₃–CuO–BaO systems // Thermochim. Acta.– 1998.– V. 315.– P. 79–85.
39. Matskevich N.I., Kuznetsov F.A., Feil D., Range K.–J. Synthesis and thermodynamic characteristics of LaSrNiO₄ // Thermochim. Acta.– 1998.– V. 319.– P. 1–5.
40. Мацкевич Н.И., Попова Т.Л., Наумов Н.Г., Джоханссон Л.–Дж., Берастеджии Р. Термодинамические характеристики фаз YBa₂Cu₄O₈ и Y_{0,5}Gd_{0,5}Ba₂Cu₄O₈ // Неорган. материалы.– 1998.– Т. 34.– С. 993–995.
41. Matskevich N.I., Popova T.L., Johansson L.–J., Berastegui P. Synthesis and thermochemical study of 1:2:4 phases in the (Y,Gd)–Ba–Cu–O system // Thermochim. Acta.– 1998.– V. 320.– P. 1–6.
42. Matskevich N.I., Popova T.L., Genoud J.–Y. Formation enthalpy and thermodynamic stability of 247 compound in the Y–Ba–Cu–O system // Thermochim. Acta.– 1997.– V. 292.– P. 9–12.
43. Matskevich N.I. Study of Complex Oxides in Systems Including Superconducting Cuprates: Thermodynamic Data, Stability, Problem of Synthesis // 6 European Conference on Solid State Chemistry.– Zurich, Switzerland, 1997.– B131.

44. Matskevich N.I. Synthesis and Thermodynamic Properties of Substances in the La-Sr-Ni-O System // Ibid.- B31.
45. Naumov V.N., Frolova G.I., Nogteva V.V., Matskevich N.I. The different type contributions to the specific heat of superconducting ceramics $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ // 3 APAM Topical Seminar "Asian Priorities in Materials Development".- Novosibirsk, Russia, 1999.- P. 109.
46. Matskevich N.I., McCallum R.W. Thermodynamic stability of 1:2:3 phases in the Y(Ho,Gd,Nd)-Ba-Cu-O systems // Ibid.- P. 122.
47. Matskevich N.I. Thermodynamics of superconductors in the Y-Ba-Cu-O-Cl system // Ibid.- P. 123.
48. Matskevich N.I. Phase equilibriums in the Y(Gd)-Ba-Cu-O systems // Ibid.- P. 124.



ЛР № 020909 от 01.09.94

Подписано к печати и в свет 21.01.00.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная № 2.

Гарнитура «Times New Roman». Печать офсетная.

Печ.л. 2,5. Уч.-изд.л. 1,73. Тираж 100. Заказ № 06.

Издательство СО РАН.

Институт неорганической химии СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.