МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Апробація високоентропійного ефекту у складних перовскітних системах

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 року навчання
Наталії КИРИЧЕНКО

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри фізики металів
Михайло СЕМЕНЬКО

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2022

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студентка Кириченко Н. виконала та захистила кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Наталія КИРИЧЕНКО. Апробація високоентропійного ефекту у складних перовскітних системах.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2022.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Михайло СЕМЕНЬКО, професор кафедри фізики металів.

Високоентропійний принцип в останні роки набув значної популярності. В його основі лежить можливість регулювання кристалічної структури за рахунок високої конфігураційної ентропії, що дозволяє отримати матеріали з унікальними властивостями. У даній роботі було досліджено вплив такої попередньої ентропійної стабілізації на кінцевий результат синтезу $YBa_2Cu_2R_1O_x$, де $R=Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}$.

Ключові слова: високоентропійні оксиди, структура перовскіту, високотемпературний надпровідник.

SUMMARY

Nataliia KYRYCHENKO. Approbation of high entropy effect in complex perovskite systems.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2022.

Research supervisor: Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor Mykhailo SEMEN’KO, Professor.

The high entropic principle has gained considerable popularity in recent years. It is based on the ability to adjust the crystal structure due to the high configuration entropy, which allows to obtain materials with unique properties. In

this paper, the effect of such preliminary entropy stabilization on the final result of YBa2Cu2R1Ox synthesis, where R=Mg0.2Cu0.2Ni0.2Co0.2Zn0.2, was investigated.

Key words: high entropy oxide, perovskite structure, high-temperature superconductor.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 5

1.1 Загальна концепція ентропійної стабілізації. 5

1.2 Типи високоентропійних оксидів. 7

1.3 Особливості ентропійного внеску у ВЕО. 9

1.4 Структура ВТНП кераміки $YBa_2Cu_3O_x$ та результати синтезу композицій з високоентропійним ефектом на основі неї. 11

1.5 Постановка задачі досліджень. 13

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 14

2.1 Синтез зразків для досліджень. 14

2.2 Методика рентгенівських досліджень. 15

2.3 Метод Рітвельда та програмний пакет для аналізу. 15

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 18

3.1 Результати дифракційних досліджень 18

3.2 Вплив просочування гліцерином на фазовий склад синтезованих зразків. 24

3.3 Обговорення результатів. 27

ВИСНОВКИ 30

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 31

ВСТУП

Пошук нових матеріалів – одне із сучасних пріоритетних завдань у фізиці та матеріалознавстві. Роботи проводяться в різних напрямках, як у пошуку нових хімічних структур та створенню нових сплавів та композицій, так і по модифікації структури та властивостей відомих матеріалів шляхом різних обробок, введення легуючих домішок тощо. В останні роки розроблено новий принцип отримання матеріалів, так званий високоентропійний принцип, в основу якого покладено стабілізація певного типу однофазної структури за рахунок високої конфігураційної ентропії, що досягається за рахунок наявності великої кількості складових у системі. Першими представниками таких матеріалів були високоентропійні сплави (ВЕСи), що отримувалися шляхом сплавляння п‘яти і більше металічних складових. Для деяких композицій виявилося, що, не зважаючи на багатокомпонентність, такі сплави утворюють однофазну досить просту структуру твердого розчину. Зваживши на велику кількість складових, було отримано матеріали з властивостями, що значно відрізнялися від властивостей класичних сплавів.

Пізніше такий принцип високої ентропії було розповсюджено і на різні типи хімічних сполук, першими представниками з яких були високоентропійні оксиди (ВЕО). Компонування великої кількості оксидів дозволяло отримувати різні типи оксидів з відомими досить простими кристалічними структурами такими як структура кам‘яної солі, в‘юрциту, шпінелі, перовскіту. Серед цих матеріалів слід відмітити структуру перовскіту ABO_3, для якої вдавалося провести багатокомпонентне заміщення катіонних положень A та B не залежно один від іншого, зберігаючи вихідну структуру перовскіту, що вказує на важливу роль саморегуляції у такого типу системах.

Порівняно недавно на кафедрі фізики металів було апробовано можливість "високоентропійного заміщення" в більш складних перовскіто-

подібних сполуках на основі високотемпературного надпровідника $YBa_2Cu_3O_x$. Виявилося, що мідь може бути заміщена комплексом катіонів CoNiCuMgZn зі збереженням вихідного типу структури, якщо заміщується лише один катіон міді. Синтез в такому випадку проводили з використанням оксидів CoO, NiO, CuO, MgO, ZnO. Проте відомо, що відповідний комплекс катіонів утворює добре відомий, синтезований першим, ВЕО складу CoNiCuMgZnO, структура якого стабілізована ентропією. Цілком зрозуміло постає питання, чи така попередня ентропійна стабілізація може вплинути на кінцевий результат синтезу більш складних структур. Це і складало задачу даної роботи.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна концепція ентропійної стабілізації.

Вперше можливість регулювання структури за рахунок конфігураційної ентропії було показано на прикладі високо-ентропійних сплавів (ВЕСів) [1,2]. В таких матеріалах ентропійний внесок $T\Delta S$ спроможний визначати і впливати на структуру сплавів. Така можливість впливу досягається зростанням конфігураційної ентропії, або так званої ентропії змішування, S_{mix}, в багатокомпонентних системах. В цьому випадку конфігураційна ентропія системи, що містить N компонентів, буде мати вигляд (для 1-го моля) [3,4]:

$$\Delta S_{mix} = -R\sum c_i \ln c_i \,, \tag{1.1}$$

де c_i – концентрація і-го компоненту.

ΔS_{mix} для невпорядкованої структури при великій кількості компонент N буде досягати значної величини, а $T\Delta S_{mix}$, може сильно визначати енергетику процесів формування фаз, сприяючи невпорядкуванню.

Максимальну величину (1.1) досягне у випадку рівних концентрації (еквіатомних або еквімолярних) і для N – компонентної матиме вигляд:

$$\Delta S_{mix} = -RN \ln N \,. \tag{1.2}$$

У ВЕСах такий конфігураційний, ентропійний внесок призводить не до повного розупорядкування, а до формування досить простої, зазвичай кубічної ОЦК або ГЦК структури, в якій зберігається топологічний (пов‘язаний з положенням) порядок, а невпорядкованість має хімічну природу, обумовлену тим, що одні і ті ж положення кристалічної гратки займаються різними за природою атомами (металами).

Зовсім недавно номенклатура високоентропійних матеріалів (ВЕМ) розширилась, коли були одержані різні за хімічною природою неметалічні матеріали такі як оксиди [5], карбіди [6], бориди [7], нітриди і навіть сульфіди [8], що розширило можливості концепції розробки матеріалів з використанням високоентропійного принципу.

Першими серед матеріалів з неметалічною природою були отримані високоентропійні оксиди (ВЕО) [5]. На прикладі складного оксиду $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ в [5] було показано, що такий оксид утворює досить просту структуру кам‘яної солі, в якій металічні іони Me^{2+} невпорядковано розподілені по катіонних положеннях структури NaCl, а іони кисню O^{2-} займають свої звичні аніонні положення, як, наприклад, в простих оксидах NiO, CoO, MgO.

Хоча, рівняння (1.1) та (1.2) справедливі для однотипної системи типу сплавів, але як показано в [5], ентропійний ефект відіграє стабілізуючу роль і у оксидах, що складаються щонайменше із двох систем, аніонної та катіонної. Багатокомпонентність, як необхідна умова високої ентропії, реалізується у ВЕО $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ лише в катіонній підсистемі. Стабілізуюча роль ентропії в [5] підтверджується двома факторами: (I) структура ВЕО розпадається і стає багатофазною при низькотемпературному відпалі, (II) повторний відпал при більш високій температурі призводить до формування тієї ж структури кам‘яної солі ВЕО, тобто перехід має оборотний характер. Дійсно, повний термодинамічний критерій утворення високоентропійних матеріалів розглядається з точки зору двох внесків у потенціал Гіббса (див. наприклад [9-12])

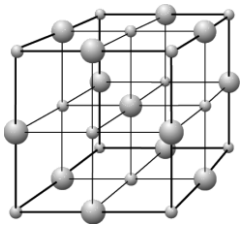
$$\Delta G = (\Delta H)_{mix} - T(\Delta S)_{mix}. \qquad (1.3)$$

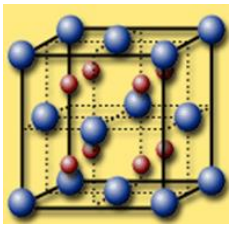
де ΔH – ентальпія, а ΔS – ентропія, T – температура, індекс mix означає розгляд тільки ефектів змішування.

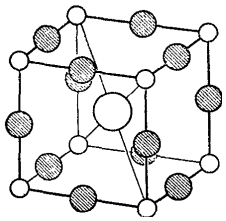
З цього виразу видно, що термодинамічно вигідним стан високої ентропії буде не у випадку коли велике значення $(\Delta S)_{mix}$, а в тому випадку коли величина $T(\Delta S)_{mix}$ переважатиме $(\Delta H)_{mix}$. В протилежному випадку, умови утворення фаз буде диктувати енергія взаємодії між складовими (атомами, іонами і т.д.), нівелюючи ефект високої ентропії. Цілком зрозуміло, що $T(\Delta S)_{mix}$ зростає зі збільшенням температури, і при певному її значенні термодинамічно вигідне забезпечення невпорядкованості компонент.

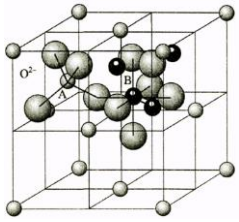
1.2 Типи високоентропійних оксидів.

На сьогодні, поряд з вивченням нових методів синтезу, кілька досліджень зосереджені на дослідженні нових складів і типів кристалічної структури, можливих для ВЕО. Наразі вже відомо близько півсотні композицій. Повний перелік композицій можна знайти в оглядових статтях [9,10]. На основі їх кристалічної структури, зареєстровані ВЕО можна розділити на 8 груп: кам'яна сіль [5], флюорит [11], біксбіїт [12], пірохолор [13], магнітоплюмбіт [14], шаруватий O3-тип [15], перовскіт [16] і шпінель [17].


а


б


в


г

Загальні особливості таких структур можна знайти в довідниковій літературі по кристалографії, а на рис.1.1 зображено лише деякі представники.

Рис. 1.1. Кристалічні структури кам‘яної солі (а), флюориту (б), перовскіту (в) та шпінелі (г)

Як відмічалось, Rost et al. [5] першими показали можливість утворення однофазної системи у складному оксиді $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$. Такий ВЕО утворює порівняно просту структуру типу кам‘яної солі NaCl (або структуру B1). Рентгенівські та інші типи структурних досліджень показують, що катіонні позиції в цій структурі однорідно займаються лише металічними іонами, а аніонні – іонами кисню. Ні якогось впорядкованого розміщення катіонів, ні заміщення катіонами аніонних позицій не виявлено. В подальшому ВЕО $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ буде позначатися R-ВЕО (R – англ. rock salt (кам‘яна сіль)). Такий тип структури зображено на рис.1.1,а.

В структурі кам‘яної солі (рис.1.1,а) кожен катіон оточений шістьма аніонами, що розміщені по вершинам октаедра. Подібне оточення характерне і для катіону. Координаційний багатогранник – октаедр, а координаційне число рівне 6. Утворюють таку структуру іони з однаковою за абсолютною величиною валентності, як, наприклад, NaCl (тобто -1 та +1), або низка оксидів, наприклад, MgO, CoO, NiO (заряд аніона -2, катіона +2). Структурний тип $Fm\bar{3}m$.

Структура флюориту (F-ВЕО) (рис.1.1,б) утворена іонами із валентністю катіона, що в двічі більша за модулем від валентності аніона, наприклад, CaF_2 (+2 та -1). В цій структурі катіони утворюють ГЦК комірку, а аніони – центрують протилежні октанти такої комірки. Структурний тип, як і для попередньої структури, $Fm\bar{3}m$.

Структура перовскіту (рис.1.1,в), загальна формула ABO_3, утворена катіоном A (зазвичай великим, із зарядом +2), що центрує комірку, та меншим катіоном B (меншим за розміром та зарядом +4), що розміщується у вершинах комірки. Аніони (O^{2-}) розміщені по середині ребер граней. Кожен з іонів характеризується різною координацією. Кубічна форма цієї структури має структуру Pm3m, а тетрагональна Pbmn.

Структура шпінелі, загальне рівняння $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ має порівняно складну кубічну комірку з просторовою групою Fd3m. Сама комірка – це ГЦК

комірка, утворена аніонами. Катіони заповнюють частково утворені аніонами міжузелля. Елементарна комірка – куб з подвоєним ребром: вона складається з 8-ми катіонів X та 32-х аніонів Y, що займають різні за оточенням (тетраедричні та октаедричні) пустоти.

В обох типах кристалічних структур, як в R-BEO так і в F-BEO, катіони та аніони займають чітко визначені положення. Проте, на сьогодні відомі типи BEO в яких заповнення різних за положенням, а відповідно і за координацією, катіонних положень може призвести до реалізації високоентропійного ефекту. Такими BEO є багатокомпонентні оксиди, що утворюють структури типу перовскіу (PE-BEO) (рис.1.1,в) та шпінелі (SP-BEO) (рис.1.1,г), в яких існують різні катіонні положення. У випадку PE-BEO [9], тобто сполук типу ABO_3, відомі наступні $Ba(Zr_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2})O_3$ та $Sr(Zr_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2})O_3$ (положення типу B зайнято 5-ма катіонами) [18,19], $(Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})FeO_3$ та $(Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})MnO_3$ (положення типу A зайнято 5-ма катіонами) [20]. Крім цих PE-BEO були синтезовані і 10-ти компонентні BEO $(Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$ [20], в яких багатокомпонентне заміщення здійснено як по положенням A, так і B. Склад SP-BEO є $(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$ [17]. Як і для PE-BEO, для такого типу структури також властиві різні катіонні положення.

1.3 Особливості ентропійного внеску у BEO.

На сьогодні, синтезовані різні BEO загального складу $A_xB_yO_z$. Тому постає питання, на скільки можна використовувати рівняння (1.1) та (1.2) для визначення ентропії. Деякі аспекти цього питання були розглянуті в роботі [21]. В цій роботі для BEO типу $A_xB_yO_z$ пропонується використовувати вираз для розрахунку конфігураційної ентропії типу:

$$\Delta S_{config} = -R[x(\sum_{a=1}^{M} x_a \ln x_a) + y(\sum_{b=1}^{N} y_b \ln y_b) + z(\sum_{O=1}^{p} z_O \ln z_O)] \quad . \qquad (1.4)$$

де x_a, y_b і z_o є молярними частками елементів, що присутні на A- , B- та O^{2-}- положеннях відповідно. Тоді як M, N і P – це кількість катіонів, присутніх на A- та B- положеннях та кількість аніонів на O^{2-}- положеннях відповідно. Для оксидної системи S_{config} O^{2-}- положення в ідеалі дорівнює нулю. Однак наявність кисневих дефектів або інших аніонів (наприклад, F^- в оксифторидах може призвести до додаткового внеску в S_{config} аніонної підгратки.

Якщо розглянути відповідні типи ВЕО, то навіть для ВЕО $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ слідує, що ентропійний внесок буде визначатися не виразом (1.1) та (1.2), а виразом, що вдвічі менше ніж його значення, оскільки мольна доля катіонів рівна 1/2. Такі ж, якщо не більші, складнощі виникають і при аналізі ентропійного внеску $(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$, що утворюють структуру шпінелі (рис.1.1,г). В такому ВЕО досить складно визначити зайнятість катіонних положень.

Проте, дослідження, про які повідомлялося дотепер, свідчать про той факт, що всі типи кристалічної структури, відомі для оксидів, можуть бути практично досягнуті за допомогою підходу до проектування на основі ентропії, особливо коли катіони вибираються на основі їх іонних радіусів і ступеня окиснення [5,20]. Тим не менш, наявність різних катіонів призводить до структур або фазового складу, які не завжди можна передбачити, використовуючи правила Полінга або коефіцієнт толерантності Гольдшмідта [22]. Наприклад, коефіцієнт толерантності $(Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})MnO_3$ дуже близький до $NdMnO_3$ та $SmMnO_3$, обидва з яких кристалізуються в однофазну ромбічну структуру. На противагу цьому, ВЕО $(Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})MnO_3$ утворює перовскіт при кімнатній температурі [20]. Важливо, що зарядовий стан катіонів в A-положенні в цьому ВЕО і в

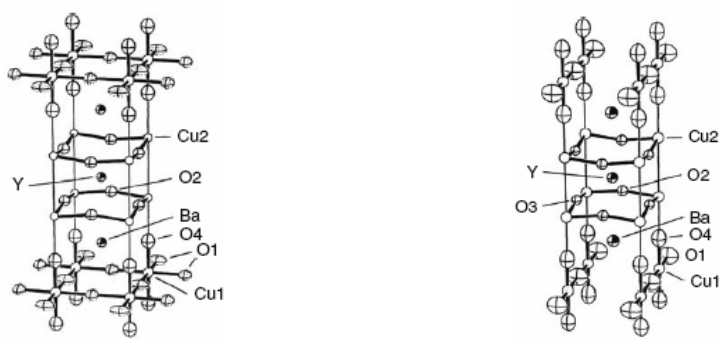
простих рідкоземельних ортомангантитах дуже схожі. Це спостереження вказує на те, що іонні радіуси та ступінь окислення є не єдиними факторами, а синергетичний ефект багатьох катіонів також може мати сильний вплив на структурні параметри і може призвести до досить незвичайного фазового складу в ВЕО.

Про роль синергетичного ефекту свідчить також загальний вираз (1.3), що визначає термостабільність ВЕО. Основні механізми фазової стабільності, що спостерігаються в ВЕО, можуть сильно відрізнятися, особливо коли утворюються різні кристалічні структури, а також коли формуються різні склади та однакова структура. ВЕО зі структурою кам'яної солі (R-ВЕО), такі як $Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$, показує типову, опосередковану ентропією, фазову стабілізацію. Серед базових оксидів, що входять у цей ВЕО, оксиди CoO, NiO, MgO формують структуру кам'яної солі, в той час як CuO та ZnO мають зовсім іншу структуру. Тому вони повинні давати найбільший внесок в $(\Delta H)_{mix}$, а їх виключення з оксиду повинно призвести до більшої стабільності ВЕО, оскільки у виразі (1.3) ентальпія буде понижуватися. Але, як показують дослідження, проведені в роботі [5], виключення будь-якого катіону із складу цього ВЕО може призвести навіть до того, що однофазний ВЕО не утвориться зовсім.

1.4 Структура ВТНП кераміки $YBa_2Cu_3O_x$ та результати синтезу композицій з високоентропійним ефектом на основі неї.

Кераміка $YBa_2Cu_3O_x$, хоча і містить багато компонентів, але не відноситься до високоентропійних. Це так званий високотемпературний надпровідник (ВТНП) – матеріал, що викликав бум досліджень в 90-х роках минулого століття, оскільки ця сполука та ряд інших подібних складних оксидів, показують перехід в надпровідний стан при Т близько 100 К і вище.

На сьогодні цей склад сполук досліджено досить добре і ці результати систематизовано в цілому ряді робіт і навіть підручників (див. наприклад,

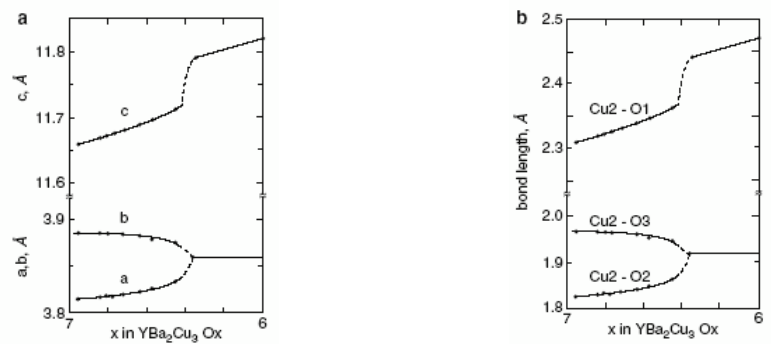


а б

[23]). Структура цієї кераміки має два типи модифікацій орторомбічну (просторова група Pmmm) та тетрагональну (просторова група P4/mmm). Ці структури досить подібні і відрізняються співвідношенням параметрів комірки та різним вмістом в них кисню, що призводить до різного кисневого оточення міді в базисній площині. Такі структури зображені на рис.1.2.

Рис. 1.2. Кристалічні структура $YBa_2Cu_3O_x$ в тетрагональній (а) та орторомбічній (б) модифікаціях (взято із [23]).

Перехід з орто- в тетрамодифікацію відбувається поступово, зі зменшенням вмісту кисню (рис.1.3,а), що спричинює зміни мідь-оксидних зв‘язків (рис.1.3,б). Все це і обумовлює поступове зменшення критичної температури переходу в надпровідний стан з 100 К до практично нуля при



а б

зменшенні вмісту кисню *x* з 7 до 6.3÷6.4. Останній досить суттєво визначається температурою та парціальним тиском кисню в атмосфері. Зі збільшенням температури *x* поступово зменшується, а сама структура $YBa_2Cu_3O_x$ розпадається, якщо температура на декілька десятків градусів перевищує 950°C.

Рис. 1.3. Залежність параметрів комірки (а) та довжини зв‘язків від вмісту кисню в кераміці $YBa_2Cu_3O_x$ (взято із [23]).

В цілому, були не одноразові спроби заміни міді в такій кераміці (див. наприклад, [24]). В роботі [25], співробітниками кафедри фізики металів було апробовано можливість заміни міді на комплекс іонів, що відповідав складу ВЕО $R=Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$. В ході синтезу було отримано наступні результати. Синтез зразків загального складу $YBa_2Cu_{3-n}R_nO_x$ (n=0-3) показав, що при n=0 утворюється орторомбічна структура $YBa_2Cu_3O_x$, при n=1 має місце формування практично однофазної тетрагональної структури, що подібна до $YBa_2Cu_3O_x$. При n=2 утворюється переважно фаза $YBa_4R_3O_9$, а при n=3 основними фазами є фази $YBa_4R_3O_9$ та $YBa_2Cu_2RO_x$. На основі цих результатів було припущено, що комплекс R заміщує мідь в базисній площині, оскільки лише такий випадок може забезпечити стехіометричність спостережуваного фазоутворення. Дане припущення було підтверджено результатами Рітвельдівського аналізу.

1.5 Постановка задачі досліджень.

В роботі [25] необхідна стехіометрія $YBa_2Cu_{3-n}R_nO_x$ (n=0-3) досягалася шляхом формування сумішей оксидів, складових R. Однак, як уже було оговорено, $R=Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$ утворює ВЕО зі структурою кам‘яної солі, тому цілком логічним буде питання, який результат дасть синтез сполуки $YBa_2Cu_{3-n}R_nO_x$, якщо R попередньо буде входити у шихту у вигляді сформованого ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$. Фактично це складало і задачу таких досліджень.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Синтез зразків для досліджень.

Зразки для досліджень були синтезовані з використанням наступних компонент: оксидів Y_2O_3, CuO, MgO, ZnO, NiO, CoO та карбонат барію $BaCO_3$. Чистота компонент була не гірша ніж 99.99%. Склади сумішей для отримання кінцевого продукту та їх умовне позначення (в дужках) були наступними $YBa_2Cu_3O_x$ (HS13), $YBa_2Cu_{2.5}R_{0.5}O_x$ (HS14) та $YBa_2Cu_2R_1O_x$ (HS15), де $R=Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}O$. На відміну роботи [25] в якій синтез зразків подібного складу було проведено з використанням початкової суміші з відповідних оксидів, в проведеній роботі спочатку було проведено отримано ВЕО $R=Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}O$, а потім отримували суміші, загальних складів HS13-HS15. Синтез та дослідження проводили на зразках у вигляді порошку.

ВЕО $Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}O$ було отримано з відповідних оксидів шляхом відпалу при 1000°С протягом 21 годин з проміжним перетиранням суміші через кожні 7 годин. За результатами рентгенівської дифракції було підтверджено, що після такого синтезу формується однофазна структура типу кам‘яної солі, яку і утворює відповідний ВЕО. В подальшому проводили синтез систем HS13-HS15 шляхом декількох відпалів при дещо нижчих температурах, що зумовлено обмеженою термостабільністю "чистого" ВТНП оксиду $YBa_2Cu_3O_x$. Після кожного відпалу зразок гартувався на "повітря", перетирався і порошок досліджувався методом рентгенівської дифракції.

Всього було проведено чотири відпали. Під час першого відпалу, відпалу Н1, зразок відпалювався при 830°С для декарбонізації, а потім при 950°С протягом 7 годин. Другий відпал, відпал Н2, проводився при цій же температурі протягом 13 годин. Третій відпал, відпал Н3, здійснювали при температурі 970°С протягом 1.5 години. Четвертий відпал (Н4) проведено при цій же температурі протягом 11 годин. Такі режими відпалу дещо

відрізнялися від режимів відпалу зразків у роботі [25]. А саме, перший відпал проводили протягом 2 годин при 850^{o}C для декарбонізації а потім при 920^{o}C (відпал Н1). Подальші відпали здійснювали при 940 (Н2), 950 (Н3) та 1000 (Н4) ^{o}C. При кожній температурі зразки відпалювалися біля 7 годин та гартувалися на повітря.

2.2 Методика рентгенівських досліджень.

Рентгенівську дифракцію для одержаних порошкових зразків здійснювали на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07. Використовували випромінювання CuK α. Режими роботи трубки складали: анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА. Дифрактограми записували в дискретному режимі з кроком сканування 0.05 в кутовому інтервалі 2θ=20-60^{o}. Час експозиції у кожній точці складав 3-6 с.

Попередня обробка, візуалізація та графічна побудова дифракційних спектрів здійснювались з використанням програми Origin. Було візуально визначено положення реперних дифракційних максимумів і порівняно їх з теоретичними дифракційними спектрами.

Дифрактограми записувались після кожного етапу відпалу. Для цього, з перетертого після відпалу порошку бралась невелика порція матеріалу та перемішувалась з клейовою основою, що давала мінімальний внесок у розсіювання рентгенівських променів. Суміш наносилась на поверхню кювети для рентгенівських досліджень тонким шаром для мінімізації зсуву поверхні зразка відносно юстувальної поверхні гоніометра.

2.3 Метод Рітвельда та програмний пакет для аналізу.

Метод Рітвельда розроблений для уточнення структури за порошковими даними ще в 1969 році. Спочатку він використовувався для обробки дифракційних даних нейтронографії, а згодом його успішно почали використовувати і для обробки результатів рентгенівської дифракції. На

сьогодні існує ціла низка робіт присвячена цьому методу. Деякі оглядові результати та специфіка роботи цього методу розглянута наприклад в роботі [26].

Суть даного методу полягає в аналітичному описі експериментальної інтенсивності дифрагованого випромінювання в кожній точці кута дифракції. Для опису дифракційних максимумів використовують профіль лінії, що задається аналітичною функцією, замість використання інтегральної інтенсивності рефлексів. Зазвичай в методі Рітвельда застосовується нелінійний метод найменших квадратів для уточнення параметрів теоретичного профілю, що включають структурні, приладові та інші параметри.

В такому випадку масив інтенсивностей y_i, отриманих при кутах θ_i або ($2\theta_i$), що набувають значення $2\theta_i=2\theta_0+\Delta(2\theta)_i$ (i=1 до N) описують рівнянням:

$$y_{ci} = S\sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl})\, M_{hkl}|F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl})P_{hkl}A + y_{bi} \qquad (2.1)$$

де S – масштабний фактор, $LP(2\theta_{hkl})$ – поляризаційний фактор та фактор Лоренца для максимуму hkl, M_{hkl} – фактор повторюваності площини hkl, F_{prof} – профільна функція рефлексу hkl в точці i, $|F_{hkl}|^2$ – структурний фактор максиму hkl, P_{hkl} – текстурний параметр, A – фактор поглинання, y_{bi} – інтенсивність фону в точці i.

В такому випадку розраховують різницю між розрахованою за деякими вихідними параметрами та експериментальною інтенсивністю, а потім ця різниця шляхом варіювання параметрів мінімізується за допомогою нелінійного методу найменших квадратів:

$$\sum w_i(y_i - y_{ci})^2 \to min, \qquad (2.2)$$

де w_i – ваговий фактор в точці i.

Існує ціла низка програм для проведення такого аналізу Рітвельда. Деякі з них описані в [26]. Одна з таких програм розроблена на кафедрі фізики металів. Вона з успіхом використовуються для уточнення параметрів структури відомих та нових речовин. Загальні деталі такої програми описані в [27].

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Результати дифракційних досліджень

Дифрактограму від порошку ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$, який було використано в якості R-компоненти при синтезу зразків зображено на рис.3.1. Дифрактограма індексується набором індексів, що характеризують ГЦК гратку, а відносні інтенсивності дифракційних максимумів досить близькі до відносних інтенсивностей структури кам‘яної солі (просторова група $Fm\bar{3}m$). Параметр кубічної комірки складає a=0,4235 нм, що узгоджується з наявними літературними даними.

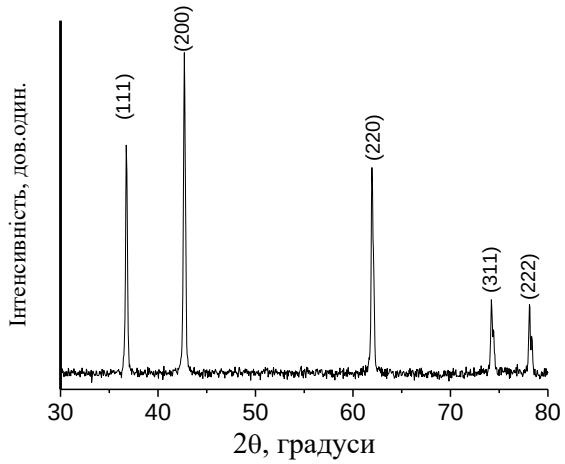
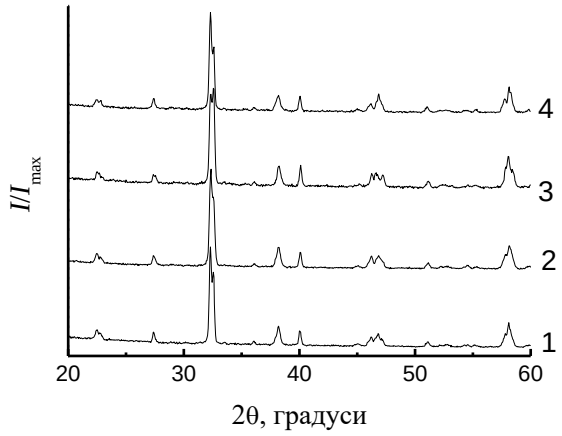
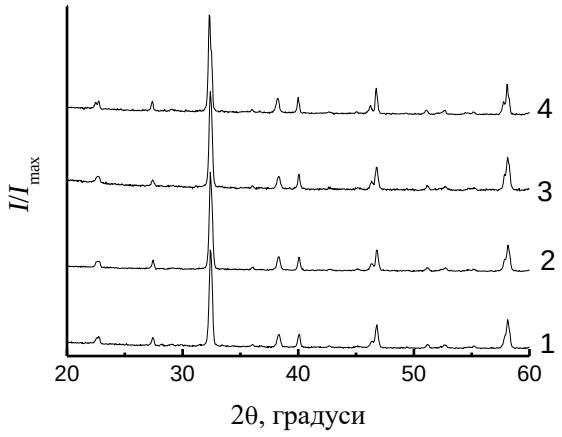


Рис. 3.1. Дифрактограма ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$, використаного для синтезу зразків.

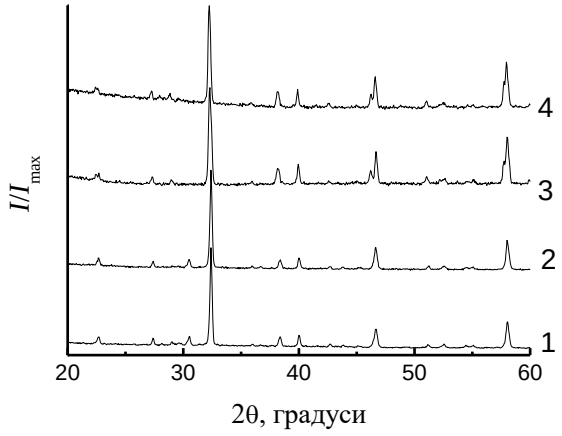
Дифрактограми синтезованих зразків після кожного із чотирьох відпалів показані на рис.3.2. Як видно, дифракційні максимуми, що характеризують ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$, на дифрактограмах зразків з R-складовою (зразки HS14, HS15) відсутні вже після першого відпалу, що говорить про розпад ВЕО та формування структури $YBa_2Cu_3O_x$. Останнє слідує з подібності дифракційних картин всіх трьох зразків, серед яких на рис.3.2,а дифрактограми відповідають структурі $YBa_2Cu_3O_x$ без R-компоненти.



а



б



в

Рис. 3.2. Дифрактограми синтезованих зразків HS13 (а), HS14 (б) та HS15 (в). Цифри біля кожної із дифрактограм відповідають номеру відпалу.

Якісно, формування структур, що формуються у $YBa_2Cu_3O_x$ підтверджується теоретичними розрахунками дифракційних спектрів.

Оскільки, ВТНП оксид $YBa_2Cu_3O_x$ залежно від вмісту кисню в ньому може існувати в двох структурних модифікаціях орторомбічній (просторова група симетрії Pmmm при x~7) та тетрагональній (просторова група симетрії P4/mmm при x~6,5), то для якісної оцінки були розраховані дві модельні дифрактограми для такого оксиду. Ці дифрактограми зображені на рис.3.3. В цілому, якщо порівнювати спектри на рис.3.2 та 3.3 то вони досить подібні, тобто можна вже зараз говорити, що при синтезі основною фазою, що утворюється для трьох композицій є ортормбічна або тетрагональна фаза сполуки $YBa_2Cu_3O_x$. Подібний результат був отриманий і в роботі [?].

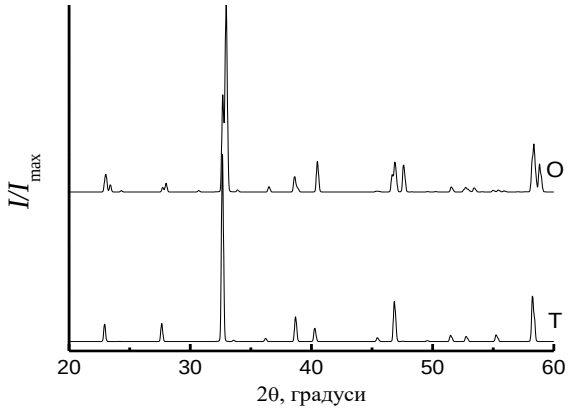


Рис. 3.3. Розрахункові дифрактограми кераміки $YBa_2Cu_3O_x$ з орторомбічною (О) та тетрагональною (Т) структурами.

Більш точне підтвердження цього було отримано повнопрофільним аналізом з використанням методу Рітвельда. Результат аналізу цим методом після останнього, четвертого, відпалу наведено в таблицях 3.1-3.3. В цих таблицях наведено експериментально визначені положення дифракційних максимумів та інтенсивності цих максимумів та результат рітвельдівського наближення з використанням тетрагональної структури та з урахуванням варіацій складу. Параметри комірки, отримані при такому аналізі наведено в таблиці 3.4. У всіх випадках основна фаза – тетрагональна фаза $YBa_2Cu_3O_6$, в

якій Cu в базисній площині замінений на комплекс катіонів із R у відповідній атомній долі.

Таблиця 3.1. Результат повнопрофільного аналізу методом Рітвельда для зразка HS13H4

$I_{експ.}$	$2\theta_{експ.}$	$D_{експ.}$	*Фазовий склад*				
			$YBa_2Cu_3O_6$				
			I	$d_{розр.}$	h	k	l
8.6	22.430	3.9092	5.0	3.9141	0	0	3
6.7	22.775	3.8515	9.9	3.8542	0	1	0
11.9	27.370	3.2214	15.8	3.2220	0	1	2
1.5	28.945	3.0514			……		
100.0	32.275	2.7466	100.0	2.7463	0	1	3
58.8	32.545	2.7247	59.4	2.7253	1	1	0
1.2	35.319	2.5185			……		
2.8	36.069	2.4683	3.0	2.4720	1	1	2
32.1	38.127	2.3407	21.8	2.3353	0	1	4
12.3	40.032	2.2344	12.9	2.2366	1	1	3
4.5	44.996	2.0004	3.0	1.9973	1	1	4
14.4	46.076	1.9563	5.9	1.9571	0	0	6
34.5	46.836	1.9265	29.7	1.9271	0	2	0
7.8	50.990	1.7798	5.9	1.7791	1	1	5
2.8	52.097	1.7448			……		
3.1	52.572	1.7302	3.0	1.7289	0	2	3
2.1	52.913	1.7199	3.0	1.7236	1	2	0
3.6	54.376	1.6773	3.0	1.6775	0	0	7
3.8	55.211	1.6540	4.0	1.6538	1	2	2
21.2	57.688	1.5891	10.9	1.5896	1	1	6
42.6	58.153	1.5776	29.7	1.5775	1	2	3

Таблиця 3.2. Результат повнопрофільного аналізу методом Рітвельда для зразка HS14H4

$I_{експ.}$	$2\theta_{експ.}$	$D_{експ.}$	*Фазовий склад*				
			$YBa_2Cu_3O_6$				
			I	$d_{розр.}$	h	k	l
3.5	22.487	3.9056	3.1	3.9054	0	0	3
4.2	22.722	3.8662	6.3	3.8648	0	1	0
6.5	27.349	3.2279	10.0	3.2260	0	1	2
1.3	29.034	3.0459			……		
100.0	32.331	2.7450	100.0	2.7471	0	1	3

0.2?????	35.401	2.5154		……			
1.5	35.989	2.4759	1.9	2.4766	1	1	2
14.5	38.187	2.3393	13.8	2.3433	0	0	5
11.4	39.973	2.2395	8.1	2.2391	1	1	3
1.4	42.633	2.1066			……		
1.5	45.015	2.0011	1.9	2.0037	0	1	5
6.0	46.213	1.9523	3.8	1.9527	0	0	6
18.9	46.722	1.9323	18.8	1.9324	0	2	0
0.8?????	49.250	1.8394	0.1????	1.8351	0	2	2
4.0	51.038	1.7794	3.8	1.7789	1	1	5
1.3	52.102	1.7457	0.1????	1.7429	0	1	6
4.1	52.583	1.7310	3.1	1.7320	0	2	3
1.4	54.446	1.6763			……		
0.7?????	54.680	1.6698	1.9	1.6738	0	0	7
2.3	55.116	1.6576	2.5	1.6577	1	2	2
10.4	57.723	1.5892	6.9	1.5888	1	1	6
25.4	58.066	1.5806	18.8	1.5805	1	2	3

Таблиця 3.3. Результат повнопрофільного аналізу методом Рітвельда для зразка HS15H4

$I_{експ.}$	$2\theta_{експ.}$	$D_{експ.}$	*Фазовий склад*				
			$YBa_2Cu_3O_6$				
			I	$d_{розр.}$	h	k	l
3.4	22.445	3.8949	3.1	3.8983	0	0	3
3.5	22.678	3.8560	3.1	3.8612	0	1	0
5.5	27.288	3.2228	1.3	3.2221	0	1	2
3.5	28.963	3.0425			……		
100.0	32.286	2.7400	100.0	2.7433	0	1	3
2.0	35.904	2.4746	0.6????	2.4739	1	1	2
17.5	38.158	2.3348	14.5	2.3309	0	1	4
16.5	39.918	2.2368	6.9	2.2363	1	1	3
1.7	42.570	2.1046			……		
1.6	45.004	1.9972	3.1	1.9955	1	1	4
10.8	46.177	1.9495	3.8	1.9492	0	0	6
27.2	46.642	1.9313	19.5	1.9306	0	2	0
6.5	51.021	1.7766	1.3	1.7763	1	1	5
3.5	52.183	1.7400	0.6????	1.7400	0	1	6
4.8	52.546	1.7289	1.9	1.7301	0	2	3
2.3	54.539	1.6708	1.9	1.6707	0	0	7
3.2	55.057	1.6564	0.6????	1.6561	1	2	2
22.1	57.744	1.5860	7.5	1.5864	1	1	6
35.8	58.038	1.5787	18.9	1.5788	1	2	3

Таблиця 3.4. Параметри комірок, отримані в результаті аналізу Рітвельда

Зразок	Фаза	Періоди гратки, Å		
		a	*c*	*c/a*
HS13H4	$YBa_2Cu_3O_6$’	3.857(3)	11.748(8)	3.046
HS14H4	$YBa_2Cu_{2.5}R_{0.5}O_6$	3.869(3)	11.719(9)	3.030
HS15H4	$YBa_2Cu_2RO_6$	3.866(4)	11.716(9)	3.030
HS2H4	$YBa_2Cu_2RO_6$	3.877(2)	11.635(7)	3.001
HS13gH2	$YBa_2Cu_3O_6$ + $YBa_2Cu_3O_6$’	3.864(7) 3.892(1)	11.91(4) 11.793(4)	3.082 3.030
HS14gH2	$YBa_2Cu_{2.5}R_{0.5}O_6$	3.866(3)	11.699(9)	3.026
HS15gH2	$YBa_2Cu_2RO_6$	3.865(3)	11.700(8)	3.027

В цих таблицях наведено експериментально визначені положення дифракційних максимумів та інтенсивності цих максимумів та результат рітвельдівського наближення з використанням тетрагональної структури та з урахуванням варіацій складу. Параметри комірки, отримані при такому аналізі наведено в таблиці 3.4. У всіх випадках основна фаза – тетрагональна фаза $YBa_2Cu_3O_6$, в якій Cu в базисній площині замінений на комплекс катіонів із R у відповідній атомній долі.

З наведених даних слідує, що основною фазою в результаті синтезу за температурними режимами, що розглянуті в розділі 2.1, слідує, що основною фазою, яка утворюється в результаті такого синтезу є фаза тетрагональна фаза $YBa_2Cu_3O_6$. Подібний результат був отриманий і в роботі [25]. Проте виявляються деякі відмінності в параметрах комірки синтезованих фаз. Для прикладу, в таблиці 3.4 наведено параметри комірки зразка складу $YBa_2Cu_2RO_6$, що був синтезований з використанням двох прекурсорів в якості R: суміші оксидів (зразок HS2H4) (див. результати роботи [25]) та попередньо синтезованого BEO (зразок HS15H4), як це було проведено в даній роботі. Слід було б очікувати, що при однаковому складі параметри

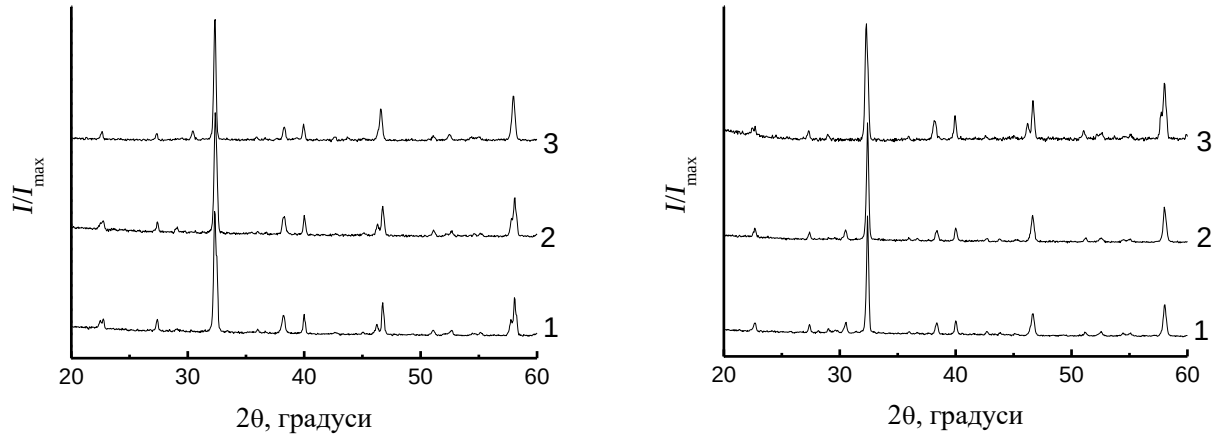
комірки були б однаковими для обох типів зразків, але як видно з даних, наведених в таблиці 3.4, спостерігається певне зменшення параметра *a* та збільшення параметра *c* у випадку коли синтез проводився з використанням R-BEO, а не суміші оксидів. Як можлива причина цього може бути різні температурні режими синтезу. Якщо в даній роботі зразок HS15H4 на останньому етапі був синтезований при температурі 970°C, то зразок HS2H4 – при температурі 1000°C. Основною причиною цього слід вважати різний вміст кисню в зразках, оскільки, як відомо [23], ВТНП кераміка $YBa_2Cu_3O_x$ досить легко змінює з температурою вміст кисню з x=7 до x=6.3 та нижче. В такому випадку спостерігається трансформація з орторомбічної до тетрагональної фази. На користь цього є результати синтезу чистої фази $YBa_2Cu_3O_x$. В роботі [25], синтез цієї фази був обмежений температурою 930°C, а в даній роботі кінцева фаза синтезу була проведена при 970°C, що є вище граничної температури стабільності такої кераміки (дещо вище 950°C). Наслідком цього є відмінність в структурі фази: в [25] формується орторомбічна фаза, а при нашому синтезі утворюється тетрагональна фаза $YBa_2Cu_3O_6$. Крім цього, значна кількість не проіндексованих, слабко інтенсивних відбиттів може розглядатися наслідком початкової стадії розпаду структури $YBa_2Cu_3O_6$.

3.2 Вплив просочування гліцерином на фазовий склад синтезованих зразків.

Гліцерин – є дещо маслянистою речовиною, яка легко випаровується при порівняно малих температурах. Завдяки цьому можна готувати різного роду суспензії з використанням сумішей певного порошку та гліцерину. Останній, як і спирти, легко випаровувався при підвищених температурах, але завдяки маслянистості дозволяв зберігати певну форму порошків навіть без пресування.

В роботі було апробовано просочування гліцерином зразків HS13H4-HS15H4 з подальшим їх відпалом. В подальшому ці зразки будуть позначені як HS13gH№-HS15gH№, відповідно, де № - номер відпалу після просочування. Відпал було проведено в два етапи при 970°C протягом близько 5-ти годин (відпал gH1), а потім відпал при цій же температурі протягом 12 годин (відпал gH2).

На рис.3.4 показано дифракційні спектри лише для зразків HS14gH№ та HS15gH№. Для порівняння, сюди ж поміщено дифракційні спектри зразків HS14H4 та HS15H4, які власне були використані матеріалом для просочення. Для зразка HS13 просочування також було виконано, але, як було відмічено, у зразку HS13H4 помітна вже значна доля продуктів розкладу фази $YBa_2Cu_3O_6$. У просочених зразках, особливо після відпалу при 1000°C, розпад вже помітний і крім, основної фази, спостерігається і додаткова фаза, що була ідентифікована як деяка додаткова орторомбічна фаза з параметрами, що значно відхиляються від відомих параметрів структур кераміки в системі



а б

$YBa_2Cu_3O_x$.

Рис.3.4. Дифрактограми перед просочуванням (дифрактограми 1) та після просочування та вілпалів (2-4) для зразків, HS14 (а) та HS15 (б). Цифри біля кожної із дифрактограм: 1- H4, 2 – gH1, 3 – gH2.

Параметри комірки наведено в таблиці 3.4, а результат аналізу Рітвельда – в таблиці 3.5 для зразка HS14gH2 та для HS15gH2 - таблиці 3.6.

Якщо порівнювати результати для зразка HS14H4 та HS14gH2 (Таблиці 3.2 та 3.5) та HS15H4 та HS15gH2 (Таблиці 3.3 та 3.6), то видно, що кількість домішкових, які не можуть бути віднесені до фази типу $YBa_2Cu_3O_x$ зменшується, що є прямим наслідком просочування гліцерином, тобто в такому випадку прискорюється заміщення комплексу R базисних положень міді.

Таблиця 3.5. Результат повнопрофільного аналізу методом Рітвельда для зразка HS14gH2

$I_{експ.}$	$2\theta_{експ.}$	$D_{експ.}$	*Фазовий склад*				
			HS14				
			I	$d_{розр.}$	*h*	*k*	*l*
3.4	22.445	3.8949	3.1	3.8983	0	0	3
3.5	22.678	3.8560	3.1	3.8612	0	1	0
5.5	27.288	3.2228	1.3	3.2221	0	1	2
3.5	28.963	3.0425			……		
100.0	32.286	2.7400	100.0	2.7433	0	1	3
2.0	35.904	2.4746	0.6????	2.4739	1	1	2
17.5	38.158	2.3348	14.5	2.3309	0	1	4
16.5	39.918	2.2368	6.9	2.2363	1	1	3
1.7	42.570	2.1046			……		
1.6	45.004	1.9972	3.1	1.9955	1	1	4
10.8	46.177	1.9495	3.8	1.9492	0	0	6
27.2	46.642	1.9313	19.5	1.9306	0	2	0
6.5	51.021	1.7766	1.3	1.7763	1	1	5
3.5	52.183	1.7400	0.6????	1.7400	0	1	6
4.8	52.546	1.7289	1.9	1.7301	0	2	3
2.3	54.539	1.6708	1.9	1.6707	0	0	7
3.2	55.057	1.6564	0.6????	1.6561	1	2	2
22.1	57.744	1.5860	7.5	1.5864	1	1	6
35.8	58.038	1.5787	18.9	1.5788	1	2	3

Таблиця 3.5. Результат повнопрофільного аналізу методом Рітвельда для зразка HS14gH2

$I_{експ.}$	$2\theta_{експ.}$	$D_{експ.}$	*Фазовий склад*				
			HS14				
			I	$d_{розр.}$	*h*	*k*	*l*
3.6	22.438	3.9056	3.1	3.9020	0	0	3
3.6	22.680	3.8650	6.3	3.8673	0	1	0
5.5	27.288	3.2293	10.0	3.2266	0	1	2
3.5	28.963	3.0482			……		
100.0	32.286	2.7446	100.0	2.7468	0	1	3
1.7	35.908	2.4780	1.9	2.4775	1	1	2
19.2	38.157	2.3382	13.8	2.3412	0	0	5
12.5	39.932	2.2390	8.1	2.2394	1	1	3
1.6	42.570	2.1072			……		
1.6	45.005	1.9995	1.9	1.9981	1	1	4
10.8	46.176	1.9518	3.8	1.9510	0	0	6
27.3	46.642	1.9335	18.8	1.9336	0	2	0
6.3	51.021	1.7784	3.8	1.7785	1	1	5
3.3	52.184	1.7417	0.1????	1.7419	0	1	6
4.5	52.543	1.7307	3.1	1.7295	1	2	0
2.2	54.539	1.6723	1.9	1.6723	0	0	7
3.3	55.061	1.6578	2.5	1.6586	1	2	2
19.5	57.706	1.5884	6.9	1.5882	1	1	6
42.1	58.012	1.5808	18.8	1.5812	1	2	3

3.3 Обговорення результатів.

Таким чином, проведений аналіз показує, що результат синтезу не буде залежати від того, як вводиться складова R, чи у вигляді окремих оксидів, чи у вигляді відповідного складу. Якщо провести розрахунки ентропійного внеску за рівнянням (1.2), то виявляється, що конфігураційна ентропія ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$ буде такою ж, як і конфігураційна ентропія ВЕО $YBa_2Cu_2R_1O_x$, де $R=Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}$. Проте, якщо враховувати мольні концентрації, тобто розрахунок проводити з урахуванням виразу (1.4), то ентропійний внесок у ВЕО $YBa_2Cu_2R_1O_x$ буде значно нижчий, ніж ентропійний внесок у ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$. Дійсно, результат наближення експериментальних дифракційних спектрів показує, що

комплекс R займає положення Cu1 в базисній площині (див. структуру $YBa_2Cu_3O_x$ на рис.2.2). Положення міді Cu2 будуть займати атоми міді, тому їх внесок в конфігураційну ентропію рівний нулеві. Те ж само можна говорити і про положення, зайняті іонами ітрію та барію – вони завжди розміщуються в центрах відповідних перовскіто-подібних комірок, з яких складається загальна структура $YBa_2Cu_3O_x$. Тобто, у них реалізується завжди одна конфігурація. Це ж можна сказати і про іони кисню. Таким чином, мольна концентрація R в такому випадку складатиме: $\nu = 1/(1+2+2+1+6) = 0.083$, що значно нижче, ніж у випадку мольної концентрації комплексу катіонів у ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$ (ν=0,5). Ще нижчим виявляється конфігураційний внесок у ентропію $YBa_2Cu_{2.5}R_{0.5}O_x$, оскільки розрахунок конфігураційної ентропії слід проводити за загальним виразом (1.1), який стає максимальним лише у випадку однакових концентрацій відповідних компонент, набуваючи виразу (1.2).

Але, як ми бачимо, навіть у випадку коли утворюється ВЕО $Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}O$, тобто вже досягається "висока" ентропія, такий ентропійний внесок не може стабілізувати таку структуру, якщо ми маємо систему складу, що відповідає $YBa_2Cu_2R_1O_x$. Таким чином, хоча логічним є пониження ентропійного внеску, але локальне оточення іонів у $YBa_2Cu_2R_1O_x$, очевидно іонів Y та Ba робить енергетично вигідним розмістити ентропійну складову R у базисній площині, а не по всім положенням, що займає мідь, або як це спостерігається у досліджених до цього ВЕО зі структурою перовскіту. Конкретні причини цього потребують подальших теоретичних та експериментальних розрахунків, але однозначним є те, що основну роль в такому випадку відіграють процеси саморегуляції або синергетизму.

Ще одна обставина, яка вочевидь пов‘язана з ентропією, є більша термостабільність $YBa_2Cu_2R_1O_x$ порівняно із фазою $YBa_2Cu_3O_x$. Як ми бачимо $YBa_2Cu_2R_1O_x$ залишається стабільним при 1000°С в той час як

$YBa_2Cu_3O_x$ при цій температурі розкладається. Перші ознаки отримані при синтезі при T=970^oC.

Що стосується гліцерину, то його роль остаточно не відома, але, як отримано за результатами формується більш "чиста" структура типу $YBa_2Cu_3O_x$. Як можливий варіант – просочення та наступне видалення гліцерину із суміші сприяє дифузійному руху відповідних іонів у свої положення у структурі $YBa_2Cu_3O_x$ за рахунок формування більш дисперсних компонент.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що формування практично однофазної структури типу тетрагональної фази $YBa_2Cu_3O_x$ не залежить від способу введення комплексу іонів $R=Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}$ – чи у вигляді окремих оксидів, чи у вигляді сформованого $Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}O$. Оскільки ентропійні внески в такому комплексі однакові, а з урахуванням мольних концентрацій у $YBa_2Cu_2R_1O_x$ він навіть нижчий, то причинами цього є ефекти синергетизму за рахунок наявності іонів Y та Ba, які і регулюють розміщення складових комплексу R у базисній площині структури $YBa_2Cu_3O_x$.
2. Показано, що просочення гліцерину сприяє утворенню однофазної структури $YBa_2Cu_2R_1O_x$.
3. Показано, що структура $YBa_2Cu_2R_1O_x$ є більш термостабільна, ніж чиста фаза $YBa_2Cu_3O_x$, що може бути наслідком ентропійної стабілізації за рахунок наявного комплексу R.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Cantor B., Chang I.T.H, Knight P., Vincent A.J.B. 2004 Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater Sci Eng, 213 375–377.

2. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004, 6, 299.

3. Yeh J.W. 2006 Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci Mater 31(6)* 633–648.

4. Miracle D.B., Senkov O.N. 2017 A critical review of high entropy alloys and related concepts// Acta Mater. 2017, 122, 448-511.

5. C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, Entropy-stabilized oxides. // Nat. Commun. 2015, 6, 8485.

6. E. Castle, T. Csanadi, S. Grasso, J. Dusza, M. Reece, Sci. Rep. 2018, 8, 8609.

7. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, J. Luo, Sci. Rep. 2016, 6, 37946.

8. T. Jin, X. Sang, R. R. Unocic, R. T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu, S. Dai, Adv. Mater. 2018, 30, 1707512.

9. B.L. Musicó, D. Gilbert, T. Z. Ward, K. Page, E. George, J. Yan, D. Mandrus, V. Keppens. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties. // APL Mater. 2020, 8, 040912; doi: 10.1063/5.0003149.

10. Ya. Ma, Y. Ma, Q. Wang, et al. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities // Energy Environ. Sci., 2021, 14, 2883.

11. J. Gild , M. Samiee , J.L. Braun , T. Harrington , H. Vega , P.E. Hopkins , K. Vecchio , J. Luo High-entropy fluorite oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 3578–3584 .

12. K. Tseng , Q. Yang , S.J. McCormack , W.M. Kriven , J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 569–576.

13. F. Li, L. Zhou, J.-X. Liu, Y. Liang, G.-J. Zhang. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials // J. Adv. Ceramics https://doi.org/10.1007/s40145-019-0342-4

14. D.A . Vinnik , E.A . Trofimov , V.E. Zhivulin , O.V. Zaitseva , S.A. Gudkova , A.Y. Starikov, D.A . Zherebtsov , A.A . Kirsanova , M. Häbner , R. Niewa // Ceram. Int. 45 (2019) 12942–12948.

15. C. Zhao , F. Ding , Y. Lu , L. Chen , Y. Hu , Angew. Chemie Int. Ed. 59 (2020) 264–269 .

16. S. Jiang, T. Hu, J. Gild, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides// Scripta Mater. 142 (2018) 116–120.

17. J. Dabrowa, M. Stygar, A. Mikuła, et al. Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)3O4 high entropy oxide characterized by spinel structure. // Mater. Lett. 216 (2018) 32–36.

18. S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio, J. Luo. A new class of high-entropy perovskite oxides// Scr. Mater. 2018, 142, 116-120.

19. Y. Sharma, B. L. Musico, X. Gao, C. Hua, A. F. May, A. Herklotz, A. Rastogi, D. Mandrus, J. Yan, H. N. Lee, M. F. Chisholm, V. Keppens, T. Z. Ward.

Single-crystal high entropy perovskite oxide epitaxial films.// Phys. Rev. Mater. 2018, 2, 060404.

20. A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens, H. Hahn, Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides. J. Eur. Ceram. Soc. 2018, 38, 2318-2327.

21. A. Sarkar, B. Breitung, H. Hahn. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy// Scr. Mater., 2020, 187, 43–48.

22. Y.-M. Chiang , D.P. Birnie , W.D. Kingery , Physical Ceramics: Principles for Ce- ramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

23. N. Plakida. High-Temperature Cuprate Superconductors. Experiment, Theory, and Applications. // Springer Series in solid-state sciences, 166, Springer, 2010, - 570 p.

24. B.D. Dunlap, J.D. Jorgensen, C. Serge, A.E. Dwight, J.L. Matykiwicz, H. Lee, W. Peng, C.W. Kimbal. Structural behavior and chemical order of Fe in $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_30_{7+\delta}$ // Physica C 158 (1989) 397-405.

25. Семенько М.П., Білявина Н.М., Наконечна О.І., Курилюк А.М. Синтез і кристалічна структура багатокомпонентних керамік YBa2CuR2O6 та YBa4R3O9 (R = Cu, Mg, Zn, Ni, Co). Допов. Нац. акад. наук Укр. 2022. № 1. С. 64—71. https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.064.

26. R.A. Young , The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press, New York, 1993, pp. 1–38 .

27. Dashevskyi M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y—Cu powder mixture at mechanical milling. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2017. 39, №4. P. 541—552. https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541.