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

На правах рукопису

Синтез та структура керамік в системі Y-Ba-Cu-O з високоентропійною складовою

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра

студента 4 курсу
Михайла СПЕСІВЦЕВА
Науковий керівник:
доктор фіз.-мат. наук, професор
Михайло СЕМЕНЬКО

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «13» червня 2024 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ-2024

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Михайло СПЕСІВЦЕВ виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК Вячеслав ЛІЗУНОВ «____» _____ 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Михайло СПЕСІВЦЕВ. Синтез та структура керамік в системі Y-Ba-Cu-O з високоентропійною складовою.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2024.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, професор Михайло СЕМЕНЬКО.

В даному дослідженні проводився синтез зразків у інтервалі різних температур, щоб дослідити можливість прояву ефекту високої ентропії у структурі 124 шляхом заміни деякої частини катіонів міді на високоентропійну групу. За допомогою автоматизованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 аналізували дифракційну картину. Отримані результати порівняли з даними для структури 123

Ключові слова: Y-Ba-Cu-O, фаза 123, фаза 124, ефект високої ентропії, високоентропійні оксиди.

SUMMARY

Mykhailo SPESIVTSEV. Synthesis and structure of ceramics in the Y-Ba-Cu-O system with a high-entropy component.

Bachelor's qualifying work on specialty 104 Physics and Astronomy, educational program "Physics". – Kyiv National University named after Taras Shevchenko, Faculty of Physics, Metal Physics Department. - Kyiv - 2024.

Academic supervisor: Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor Mykhailo SEMENKO.

In this study, samples were synthesized in a range of different temperatures in order to investigate the possibility of a high entropy effect in structure 124 by replacing some of the copper cations with a high entropy group. The diffraction pattern was analyzed using an automated X-ray diffractometer DRON-4-07. The obtained results were compared with the data for structure 123

Key words: Y-Ba-Cu-O, phase 123, phase 124, high entropy effect, high entropy oxides.

ЗМІСТ

ВСТУП 6

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 8

1.1 Високоентропійні оксиди та їх типи 8

1.2 Особливості високоентропійного ефекту 9

1.3 Вплив елементів заміщення на властивості 1-2-3 ВТНП 11

1.4 Високоентропійний ефект у сполуці $YBa_2(Cu,R)_3O_x$ 12

1.5 Структура та особливості синтезу фази $YBa_2Cu_4O_8$ 13

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ. 16

2.1. Зразки для досліджень. 16

2.2. Методика рентгенівських досліджень. 16

2.3. Аналіз дифракційних спектрів з використанням методу Рітвельда. 17

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. 20

3.1. Синтез зразків у інтервалі 880-980°С. 20

3.2. Синтез зразків у інтервалі 810-890°С. 27

3.3. Особливості формування високоентропійних складових у системі Y-Ba-Cu-O. 30

ВИСНОВОК 32

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 33

ВСТУП

Високоентропійний ефект – ефект, який дозволив отримати новий тип матеріалів, що мають низку унікальних властивостей. Першими з цих матеріалів були високоентропійні сплави (ВЕСи) – матеріали, що отримані шляхом сплавляння п’яти і більше металічних компонент. Як виявилося, для певних складів характерним є утворення не багатофазної системи, як слід очікувати з правил фаз Гібса, а однофазної системи.

Дещо пізніше, вплив високоентропійного ефекту на формування структури було встановлено не тільки у сплавах, але і в цілій низці сполук, серед яких слід відмітити високоентропійні оксиди (ВЕО). Як виявилось, високоентропійний, конфігураційний, внесок в цих матеріалах також суттєво впливає на структуроутворення. Оскільки різноманіття оксидних структур значно більше, ніж структур чистих металів, тому кількість структурних типів у ВЕО в яких проявлявся високоентропійний ефект, виявилось значно більше, ніж металічних сплавів. Більше того, структурні типи різноманітних оксидів визначаються ступеню окислення та розміру того чи іншого катіонного складового, в ролі яких зазвичай виступає металічний компонент. Як наслідок, деякі структури характеризуються положеннями, які зайняті суттєво відмінними за зарядом та розміром катіонних компонент. Прикладами таких структур є перовскіти, шпінелі та ряд інших. Як виявилось, високоентропійний ефект може проявляться лише для певного катіонного положення, зберігаючи положення іншого катіону практично не змінним. Більше того, високоентропійний ефект був встановлений і для декількох катіонних положень, в яких селективно розміщуються катіони, що відрізняються зарядами та розміром. В таких структурах наявні прикмети синергетичного ефекту.

Порівняно недавно, на кафедрі фізики металів було отримано підтвердження впливу ефекту високої ентропії і на структуру високотемпературного надпровідного

оксиду $YBa_2Cu_3O_x$ (оксид типу 123). Як було показано, в цій сполуці один атом міді, розміщений в базисній площині, може бути заміщений високоентропійною групою зі збереженням структурного типу цієї кераміки. Проте, досить добре відомим є факт, що сполуки високоентропійних оксидів характеризуються шаруватою структурою, в якій кількість шарів Cu-O може бути досить значною. Для структури 123 кількість таких шарів є всього лише три. Проте, навіть для системи Y-Ba-Cu-O характерним є наявність і інших типів структур з дещо більшою кількістю шарів Cu-O. Серед них і сполука $YBa_2Cu_4O_x$ (оксид типу 124), яка також проявляє ефект високотемпературної надпровідності.

Задачею проведених досліджень було дослідити можливість прояву ефекту високої ентропії у структурі 124 шляхом заміни деякої частини катіонів міді на високоентропійну групу та порівняти отриманий результат з даними для структури 123.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Високоентропійні оксиди та їх типи

Більшість звичайних сплавів складаються з одного основного елемента. Для покращення властивостей основного елемента до нього додають різні види легуючих елементів. В 1995 році з'явилася нова концепція щодо створення сплавів. Її ідея полягала в тому, щоб створювати сплави не з одного чи двох основних елементів, а з кількох елементів разом. Дана концепція отримала назву вискоентропійних сплавів (ВЕС). Високоентропійні сплави визначаються як сплави з п'ятьма чи більше основними елементами, що мають високу ентропію. Кожен такий елемент повинен мати концентрацію від 5 до 35 ат.%. Крім основних елементів ВЕС можуть в собі містити другорядні компоненти, які мають концентрацію менше 5 ат.%. Завдяки унікальній багатокомпонентній структурі, високоентропійні оксиди мають такі властивості: висока міцність (твердість), високотемпературна міцність, струкурна стабільність, корозійна стійкість, стійкість до окислення [1].

Починаючи з 2004 року, робилися експерименти, щоб дослідити неметалеві високоентропійні матеріали, такі як нітриди та карбіди. Вже у 2015 році з'явилася перша публікація про високоентропійні оксиди (ВЕО). Через те, що ВЕС є новою розробкою порівняно з металевими ВЕС, тому загальноприйнятного визначення для перших ще не існує. В науковій літературі в основному дають таке визначення для високоентропійніх оксидів, що це однофазні тверді розчини, що складаються з п'яти або більше елементів в еквіатомних або близьких еквіатомних пропорціях, включених у катіонну підрешітку (підрешітки). Унікальність ВЕО полягає в їхній надзвичайній хімічній складності, вкладеної в єдину кристалографічну структуру, що в багатьох випадках призводить до нових функціональних властивостей. З точки зору локальної структури, то високоентропійні оксиди складаються з великої кількості пар «метал-кисень-метал» [2,3].

Наразі існує вісім основних класів ВЕО, які можна класифікувати на основі кристалографічних структур: кам’яна сіль, флюорит, біксбіт, перовськіт, шпінель, пірохлор, шаруваті та магнітоплюмбітю [3].

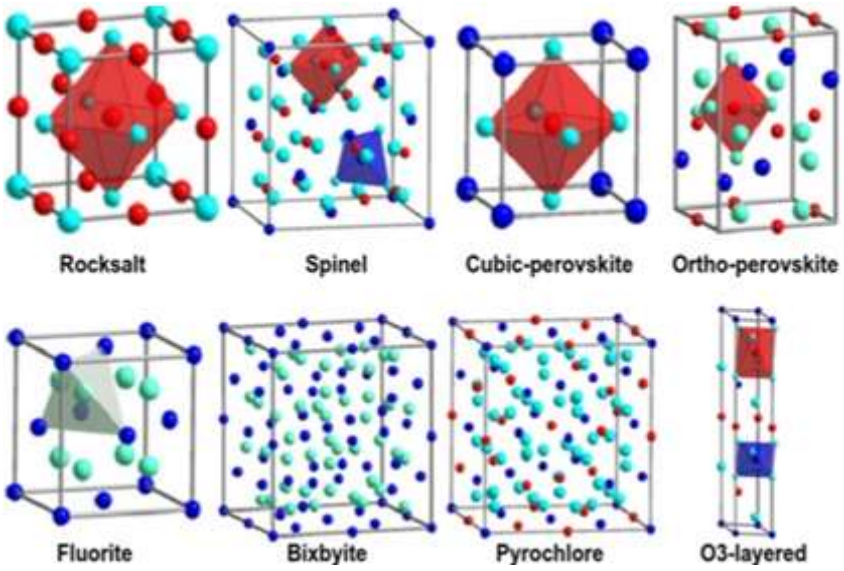

Рис. 1.1 Основні класи високоентропійних оксидів

1.2 Особливості високоентропійного ефекту

Дослідження в області високоентропійної кераміки розкриває широкий спектр можливостей для створення нових матеріалів з покращеними властивостями та виявлення нових явищ. Початкові дослідження, що охоплюють різноманітні матеріали, такі як оксиди, сульфіди та карбіди, свідчать про можливість отримання однофазних матеріалів. Однак більш детальне вивчення цих матеріалів може розкрити наявність певного рівня впорядкування елементів на атомному рівні [4].

Ефект високої ентропії полягає в тому, що вища ентропія змішування в високоентропійних сплавах (ВЕС) знижує вільну енергію фаз твердого розчину і полегшує їх утворення, особливо за високих температур. Завдяки такій підвищеній взаємній розчинності між складовими елементами, кількість фаз, присутніх у ВЕС, може бути очевидно зменшена. Вільна енергія Гіббса для твердого тіла в стані

теплової рівноваги буде приймати мінімальне значення при постійних температури і тиску. Вільна енергія Гіббса записана формулою 1.1. [1].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \textbf{(1.1)}$$

де ΔG – вільна енергія Гіббса, ΔH – ентальпія, T – температура, ΔS – ентропія.

Вища ентропія рідкого стану в порівнянні з твердим станом пояснює явище плавлення чистого металу. Аналогічно, у сплавах фази з вищою ентропією можуть стабілізуватися при високих температурах. У звичайних сплавах тверді розчинні фази мають більшу ентропію змішування, ніж інтерметалічні сполуки. Для високоентропійних сплавів різниця в ентропії між твердими розчинами та сполуками є особливо значною завдяки багатоелементній структурі [1].

Ентропія буде визначатися коливальною та конфігураційною ентропіями випадку системи сплавів. Для повністю невпорядкованого сплаву та з використанням наближення Стірлінга конфігураційна ентропія (ентропія змішування) буде дорівнювати:

$$S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \, lnc_i \quad \textbf{(1.2)}$$

де R – константа ідеального газу, n – кількість компонентів, c_i – атомна частка компонента. При більшій кількості компонентів буде зростати ентропія змішування. Максимальне значення ентропії системи S відбувається, коли всі компоненти мають однакову молярну атомну частку, тобто є еквімолярними. Еквімолярний квантовий розчин має значно більшу конфігураційну ентропію, ніж повністю впорядкована фаза. Це вказує на те, що при високих температурах тверді розчини стають стабільними, оскільки загальний рівень впорядкування в системі зменшується. Це означає, що навіть сплави, які мають впорядковані фази в стані лиття, можуть перетворюватися на випадкові тверді розчини. Однак, якщо ентальпія утворення

інтерметалічної сполуки дуже велика, то ця сполука залишатиметься стабільною при високих температурах, незважаючи на ефект ентропії [5].

1.3 Вплив елементів заміщення на властивості 1-2-3 ВТНП

Найбільш сильний вплив на надпровідні властивості 1-2-3 ВТНП має заміщення Cu іншими елементами, при чому характер впливу на критичну температуру не залежить ні від магнітної (Fe, Co, Ni), ні від немагнітної природи замінника [6]. Найбільш вивчено заміщення Cu на Fe. Було встановлено, що при малих x в $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$ залізо заміщує позиції CuI [7,8], T_c зменшується по лінійному закону і при x~0,03 спостерігається перехід із ромбічної в тетрагональну структуру.

В заміщених зразках спостерігається співіснування магнітного і надпровідного стану, при чому Fe в Cu2 положеннях впливає на надпровідні властивості, а в CuI на магнітні. Процеси, що проходять в заміщених залізом зразках, ідентичны при збільшенні температури відпалу чистих $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [9]. В цьому випадку степінь окислення Cu змінюється слабо, але зменшення кисню приводить до збільшення кількості незайнятих O_{zp} станів [10]. Тому достатній відпал в O_z заміщених зразків може привести до того, що Fe в Cu2 положеннях практично не погіршує T_c [11].

Аналогічно до заміщення Cu на Fe, заміщення міді кобальтом приводить до пониження T_c [12]. Швидкість пониження T_c складає 79К на атомний % Co починаючи з x~0,01 [13]. Таке зниження T_c, розглядається аналогічно як і для Fe, є результат утворення додаткових кисневих вакансій [12], хоча в [14] зниження T_c пов'язане із магнітним розупорядкуванням. Але, очевидно, більш сприйнятлива перша причина тому, що Co в основному заміщує CuI положення [14, 15] і при цьому спостерігається перехід решітки з ортогональної в тетрагональну [16]. Степінь

окиснення при цьому змінюється слабо, зменшується концентрація носіїв струму [51, 56] пов'язана із заповненням діркових станів і локалізацією дірок [17].

1.4 Високоентропійний ефект у сполуці $YBa_2(Cu,R)_3O_x$

Досить цікаві особливості ролі високоентропійного ефекту було отримано при синтезі ВЕО зі структурою перовскіту. У ВЕО з перовскітною структурою із загальною формулою ABO_3 багатокомпонентні, «високоентропійні» катіонні складові можуть займати або положення катіонів А або положення катіонів В, або одночасно обидва положення, причому склад багатокомпонентних груп А та В різний [18].

У зв‘язку з цим в [19] було зроблено спробу провести заміну катіонів міді у складній шаруватій структурі високотемпературної надпровідної кераміки $YBa_2Cu_3O_x$, елементарну комірку якої можна розглядати як три перовскіто-подібні, киснево-дефіцитні комірки, центральна з яких центрована Y, а дві інші – Ba (атоми A), а у вершинах кожної із комірок знаходяться катіони міді (атоми B). При синтезі кераміки $YBa_2Cu_2RO_x$ в [19] отримано практично однофазну тетрагональну структуру, в якій високоентропійна R-складова повністю замінює мідь в базисній площині комірки $YBa_2Cu_3O_x$. Спроби заміни міді в іншому положенні у випадку складу $YBa_2CuR_2O_x$ призвело до розкладу кераміки на дві фази і у випадку складу $YBa_2R_3O_x$ – до формування практично-однофазної структури $YBa_4R_3O_9$, яка сильно відрізняється від відомих t- та r- структур кераміки $YBa_2Cu_3O_x$, але є відомою фазою в системі Y-Ba-Cu-O.

Ці результати показують можливість вибіркового заміщення "високоентропійними" складовими конкретних катіонних положень не тільки у випадку дослідженої ВТНП кераміки, а і у інших складних оксидних сполуках. Такий факт відкриває додаткову можливість модифікації різних властивостей таких сполук.

1.5 Структура та особливості синтезу фази $YBa_2Cu_4O_8$

Вперше, про синтез 80K надпровідника $YBa_2Cu_4O_8$ (‘124 фаза’) було повідомлено в [20] за результатами рентгенівських досліджень плівок. В [21] було уточнено інформацію про структуру цього високотемпературного надпровідника. Основна відмінність від добре відомого на той час 100K надпровідника $YBa_2Cu_4O_x$ (‘123 фаза’) є наявність додаткових CuO, вставлених між двома комірками 123 фази. Приклад структур 123-фази (тетрагональної та орторомбічної) та 124-фази показано на рис.1.2 (взято із роботи [22]).

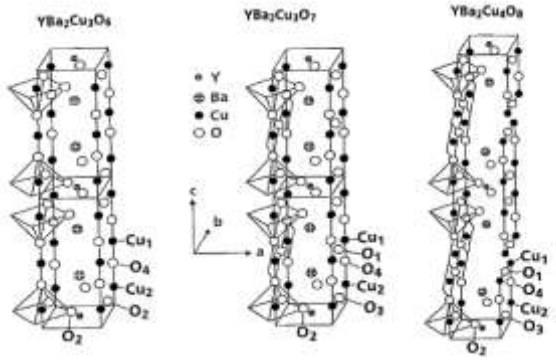

Рис.1.2 Структура тетрагональної ($YBa_2Cu_4O_6$) та орторомбічної ($YBa_2Cu_4O_7$) 123-фази та орторомбічної 124 ($YBa_2Cu_4O_8$) фази [22].

Основним особливостями 124-фази є наступні: просторова група Ammm, a≈3.84Å, b≈3.87Å, c≈27.23Å. В цій структурі параметри a та b майже такі, як і у 123-фазі, але параметр комірки c, більш ніж у двічі перевищує c 123-фази (c≈11.66÷11.70Å). Якщо 123-фаза залежно від вмісту кисню може існувати в двох модифікаціях (тетрагональній (P4mm) та орторомбічній (Pmmm)), то 124-фаза має тільки лише орторомбічну модифікацію.

Ще однією особливістю 124-фази є складність її синтезу. Якщо 123-фаза легко отримується шляхом твердофазного синтезу при температурі 900-950^{o}C шляхом спікання стехіометричної суміші оксидів, карбонатів, нітратів і т.д., то для синтезу

фази 124 необхідні спеціальні умови і її досить складно отримати ізстехіометричних сумішей. Досить часто синтез 124 сполуки в однофазному стані можна провести в умовах високого тиску кисню або з використанням відповідних каталізаторів [23]. Як вважають, 124-фаза є стабільної до температури 850^{o}C, а при більших температурах вона розкладається [24, 25]. Проте, в [26] синтез було проведено при спочатку при T=1173K (800^{o}) протягом 12 годин в звичайних умовах, а потім при T=1283K (910^{o}C) при тиску 50МПа в жаргонно-кисневій суміші. В [24] синтез проводили при T=1000^{o}C при тиску більш ніж 50бар в атмосфері чистого кисню.

Як вважають в [25], 124-фаза зберігає стабільність при температурах між 675 о С до 825^{o}C. Тому в багатьох випадках, на відміну від результатів робіт [24, 26], синтез проводять при температурах близько 800^{o}C, але в якості прекурсорів використовують нітрати та методи синтезу, що відрізняються від твердо фазного (наприклад, золь-гель метод [27]). В цілому, режими синтезу залежно від можливостей, визначаються складовими та тиском кисню [28]. Так, для прикладу, синтез 124-фази при звичних умовах, проведений в [29,30] із карбонатів, проводився на протязі 10 днів через низьку швидкість реакції та кальцинування при T=800-830^{o}C. Час формування значно прискорюється при використанні каталізаторів, як розглянуто в [31].

На рис.1.3 зображено дифракційну картину сполуки 124, отриманої з використанням Cu Kα рентгенівського випромінювання з роботи [28], яка в подальшому, разом з розрахунковими спектрами, буде використана як порівняльний еталон.

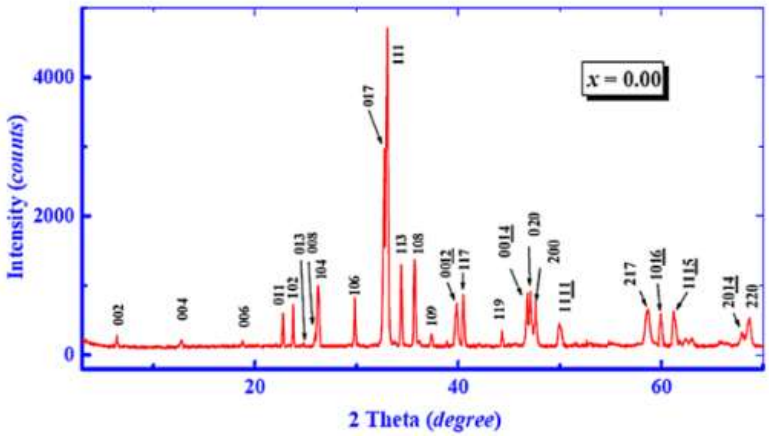

Рис.1.3 Дифракційна картина від сполуки 124, отриманої з використанням Cu Kα рентгенівського випромінювання [28].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.

2.1. Зразки для досліджень.

Синтез зразків було проведено методом твердофазних реакції. Для цього було використано порошки оксидів Y_2O_3, CuO, MgO, ZnO, NiO, CoO та карбонат барію $BaCO_3$. Чистота компонент була не гірша ніж 99.99%.

Склади вихідних сумішей для подальшого синтезу та досліджень наважувались з урахуванням того, щоб катіонний склад відповідав наступній стехіометрії: $YBa_2Cu_4O_x$ (умовне позначення складу *A*), $YBa_2Cu_3R_1O_x$ (умовне позначення складу *B*) та $YBa_2Cu_2R_2O_x$ (умовне позначення складу *C*). В цих формулах $R=Mg_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}O$.

Оскільки у всіх складах загальними є композиція YBa_2Cu_2 та R, то для зменшування кількості зважувань спочатку з вихідних порошків було отримано суміші, що відповідали як раз такій катіонній стехіометрії. Після цього отримані попередні наважки перетирались в агатовій ступці для отримання однорідного та рівномірного розподілу компонент, а потім з використанням цих сумішей та оксиду CuO отримували стехіометрію, що відповідала складам *A*, *B* та *C*. Після цього зразки знову перетиралися і відпалювались для проведення твердофазних реакцій. Такі відпали проводили для зразків спочатку в порошковій формі, а потім – у компактованому (пресованому) вигляді. Компактування проводили шляхом одноосного пресування при тиску 15 т зразків круглої форми діаметром 10 мм (у вигляді таблеток).

Умови відпалу (час та температура), для зручності, та форма композицій (порошок та таблетка) наведено в розділі III.

2.2. Методика рентгенівських досліджень.

Дифракційні дослідження поводили на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого випромінювання Cu K_α

при анодній напрузі 30 кВ та силі струму 20 мА. Дифрактограми отримували з кроком сканування 0.05 в кутовому інтервалі 2θ=10-60^{o} з часом експозиції у кожній точці 3 с.

Попередню обробку, візуалізацію та графічну побудову дифракційних спектрів здійснювалась з використанням програми Origin. В такому випадку візуально визначали положення реперних дифракційних максимумів і порівнювали їх з теоретичними дифракційними спектрами.

2.3. Аналіз дифракційних спектрів з використанням методу Рітвельда.

Метод Рітвельда використовується для аналізу та уточнення структури результатів рентгенівської дифракції. Деякі особливості цього методу розглянуті, наприклад в роботі, [32].

Суть даного методу полягає в аналітичному описі експериментальної інтенсивності дифрагованого випромінювання з використанням аналітичного (заданого певною функцією) профілю лінії, замість використання інтегральної інтенсивності рефлексів. Уточнення параметрів теоретичного профілю, в який входять приладові та структурні параметри, здійснюється нелінійним методом найменших квадратів.

В цьому випадку аналітичний профіль, розглядається у вигляді:

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

де y_i інтенсивність дифрагованого профілю при куті θ_i або ($2\theta_i$) ($2\theta_i=2\theta_0+\Delta(2\theta)_i$ (i=1 до N)), 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 цьому випадку розрахована різниця між теоретичним спектром та експериментальною інтенсивністю шляхом варіювання параметрів теоретичного профілю мінімізується за допомогою нелінійного методу найменших квадратів:

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

де w_i – ваговий фактор в точці i.

Для проведення такого аналізу було використано відомий програмний пакет FullProf. Цей пакет доступний для вільного доступу за посиланням [33]. В ньому реалізовано ціла низка можливостей, пов'язаних з повно профільним аналізом дифракційних спектрів з використанням різних методів, в тому числі і методу Рітвельда.

Особливість, а певним чином і недоліком, цього пакету полягає в тому, що він не містить даних про кристалічні структури. Тому перед початком роботи потрібно мати дані про тип кристалічних структур, які формують дану дифракційну картину. Для цього було використано кристалографічну базу даних з вільним доступом, посилання на яку можна знайти в [34]. За типом атомів, в цій базі даних шукались необхідні типи кристалічних структур, що можуть утворюватися комбінацію цих атомів. З усіх кристалічних структур вибирались необхідні, за типом описового файлу (так званий cif-файл) розраховувалися теоретичні дифракційні спектри (така процедура міститься в [33]), які і порівнювалися із експериментальними дифрактограмами.

В даній роботі було використано cif-файли для орторомбічної та тетрагональної структур фази 123 та фази 124. Інші структури в системах атомів Y, Ba, Cu та O та компонент R-BEO не розглядалися.

При уточненні структури методом Рітвельда враховувались (проводилось уточнення): масштабний множник, нуль-дифрактометра, параметри комірки відповідної фази, параметри профілю дифракційного максимуму, параметри фону, температурний множник. Уточнення параметрів структури (положення відповідних

атомів та їх зайнятості) не проводилося. Значення цих параметрів не змінювалися (використовувалися ті значення, що містилися у відповідному описовому cif-файлі).

В якості профільної лінії було використано функцію псевдо-Войгта в представленні Томсона-Коха-Хастінга (Thompson-Cox-Hastings-function) [35]. Різниця цієї функції, від звичайної функції псевдо-Войгта полягає в різній параметризації параметрів, що описують лінійну комбінацію функцій Лоренца та Гаусса. Але ці параметри, зокрема кутова залежність ширини дифракційних максимумів, має реальну фізичну інтерпретацію.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

3.1. Синтез зразків у інтервалі 880-980°С.

В таблиці 3.1 наведено температури відпалу першої партії зразків A1, B1 та C1, де A, B та C відповідають складам, наведених в розділі ІІ.

Таблиця 3.1.

Зразки першої партії, їх умовне позначення після відпалу за температури *T* (°С) протягом часу *t* (год) («+» означає додатковий до попереднього відпал, в дужках – сумарний час відпалу).

Зразки	Позначення	Матеріал	Т, °С	*t* (год)	Примітка
A1, B1, C1	A1H1 B1H1 C1H1	Порошок	900°С	8 (8)	
A1, B1, C1	A1H2 B1H2 C1H2	Порошок	920°С	+6.5 (14.5)	Охолодже-ння в печі
A1, B1, C1	A1PH1 B1PH1 C1PH1	Таблетка	920°С	+5.2 (19.7)	XRD з таблетки
A1, B1, C1	A1PH2 B1PH2 C1PH2	Таблетка	900°С	+7.5 (27.2)	XRD з таблетки
A1, B1, C1	A1PH3 B1PH3 C1PH3	Таблетка	880°С	+11 (38.2)	XRD з порошку
A1, B1, C1	A1PH4 B1PH4 C1PH4	Таблетка	940°С	+1.6 (39.8)	XRD з порошку
A1, B1, C1	A1PH5 B1PH5 C1PH5	Таблетка	980°С	+1 (40.8)	XRD з порошку

Серії дифракційних картин після кожного типу термообробки зображені на рис.3.1, а, б та в для зразків A1, B1 та C1, відповідно.

Для зразка A1, перша термообробка при Т=900°С протягом 8 годин призводить до утворення багатофазного зразка. Конкретний тип фаз при цьому не

встановлювався, але серед дифракційних максимумів можна виділити дифракційні максимуми, що відносяться до фази 123. Але в цьому випадку фаза 124 не спостерігається. Відпал Н2 цього зразка (Т=920°С, t=6 год) призводить до росту кількості фази 123 в орторомбічній модифікації. В цьому випадку вдається провести наближення Рітвельда.

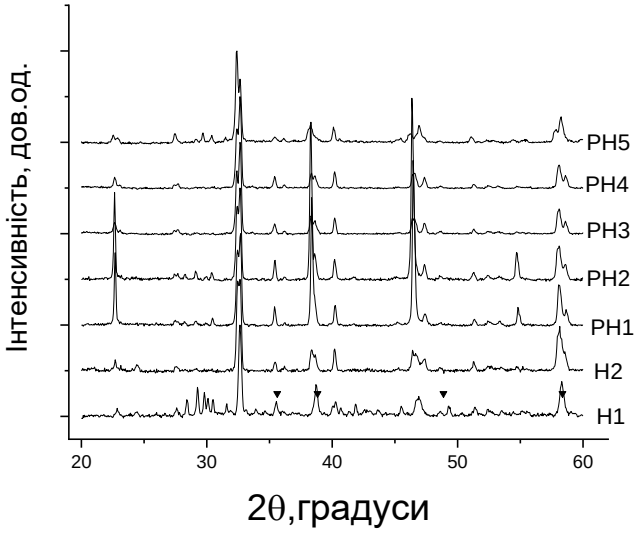

Рис.3.1. Серія дифракційних картин після послідовних відпалів зразка А1. Підписи біля дифракційних картин відповідають відпалу із Таблиці 3.1. Трикутники – положення дифракційних максимумів оксиду міді CuO.

Потрібно відмітити, рентгенівські дослідження зразка у вигляді таблетки (компактована форма) вказують на наявність сильної текстурованості зразків, тому для зразка після відпалів А1РН1 та А1РН2 аналіз Рітвельда не проводився. Приклад результатів аналізу Рітвельда для зразка А1РН4 зображено на рис. 3.2. Як видно, для різницевої кривої характерно наявність дифракційних максимумів, які не можуть бути віднесені до орторомбічної модифікації 123, а їх положення відповідає положенню найбільш інтенсивних дифракційних максимумів тенориту CuO.

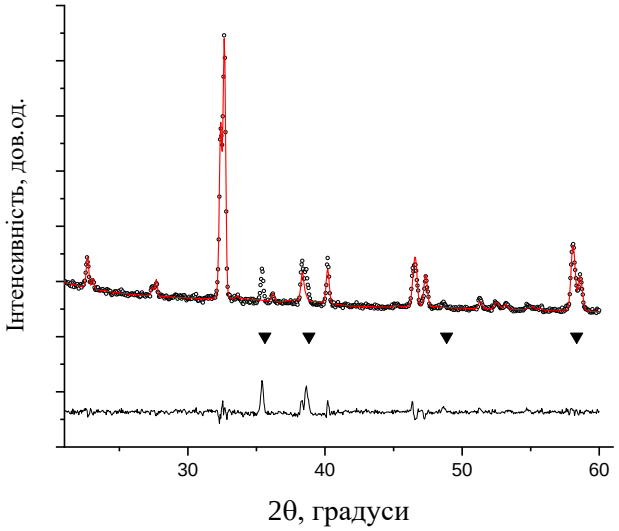

Рис.3.2. Дифракційна картина, одержана від A1 після відпалу A1PH4 та результати аналізу Рітвельда. Експериментальні результати – точки, наближення методом Рітвельда – червона лінія, різниця між наближенням Рітвельда та експериментальними точками – чорна лінія. Темні трикутники – положення дифракційних максимумів оксиду міді CuO.

Останній відпал A1PH5, проведений при T=980°C, призводить до зміни параметрів структури фази 123, що призводить до перерозподілу інтенсивності найбільш інтенсивних дифракційних максимумів цієї фази в околі кутів (2θ)≈32.4-32.5°, та до виникнення додаткових максимумів. Оскільки ця температура близька до температури термостабільності фази 123, то можна вважати, що дифракційна картина A1PH5 відповідає початковій стадії деградації фази 123.

Значення параметрів комірки фази 123, отримані з аналізу Рітвельда, наведені в Таблиці 3.2. В роботі [19], синтез при досить близьких умовах стохіометричного 123-складу призвів до утворення орторомбічної фази 123 з параметрами *a*=3,833(2) Å, *b*=3,889(2) Å та *c*=11,710(6) Å, які досить близькі до параметрів комірки після

відпалу A1H2 – зразка, який синтезовано у вигляді порошку. Пресування та подальші відпали дещо змінюють ці параметри, що може розглядатися як наслідок зміни концентрації кисню в фазі 123.

Таблиця 3.2.

Параметри комірки *a, b* та *c* (Å) при наближенні Рітвельда дифракційних картин з використанням структурних даних для орторомбічної фази 123.

Відпал	a, Å	b, Å	c, Å
A1H2	3.8411(9)	3.8823(9)	11.709(3)
A1PH3	3.8270(7)	3.8838(7)	11.698(2)
A1PH4	3.8250(6)	3.8812(7)	11.686(2)
A1PH5	3.8528(11)	3.8693(12)	11.765(4)
A2H5	3.8252(10)	3.8881(12)	11.679(3)

Зваживши на результати роботи [36] та на те, що *c* зменшується, а різниця між *a* та *b* – збільшується, можна припустити, що при відпалі A1PH3 та A1PH4 вміст кисню зростає. Але при відпалі при T=980^{o}C (A1PH5) має місце різка втрата кисню, і, як було відмічено, спостерігається деградація фази 123. Але основний висновок, який слідує з цих результатів, синтез при умовах, наведених в Таблиці 3.1, стохіометричної суміші, що відповідає 124 фази, призводить до утворення фаз 123 та CuO, а фаза 124 не утворюється.

На рис.3.3 та 3.4 показано результати рентгенівських досліджень зразків складу B та C, відповідно, які відпалені за режимами, наведеними в Таблиці 3.1, тобто такими ж як і зразок складу A.

Ці дифракційні картини мають подібність і відмінність з дифракційними картинами для зразка складу А, тобто склад шихти якого відповідає стохіометричному складу фази 124.

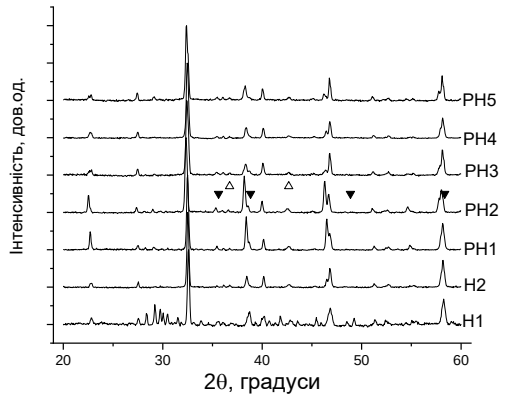

Рис.3.3. Серія дифракційних картин після послідовних відпалів зразка В1. Підписи біля дифракційних картин відповідають відпалу із Таблиці 3.1. Темні трикутники – положення дифракційних максимумів оксиду міді CuO, а світлі трикутники – R-BEO.

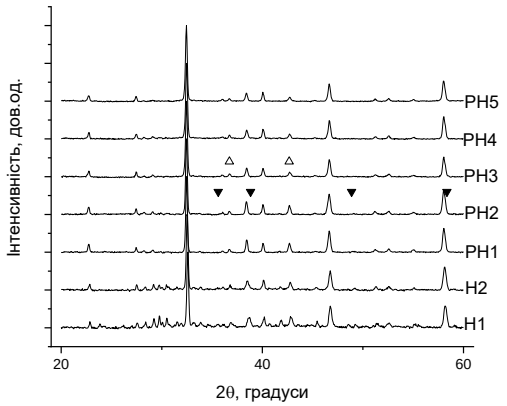

Рис.3.4. Серія дифракційних картин після послідовних відпалів зразка С1. Підписи біля дифракційних картин відповідають відпалу із Таблиці 3.1. Темні трикутники – положення дифракційних максимумів оксиду міді CuO, а світлі трикутники – R-BEO.

Для зразка складу В можна виділити наступне:

- Аналіз показав, що відпал Н1 (900°С) призводить до утворення багатофазної системи з утворенням фази 123, але в тетрагональній модифікації. Підвищення температури відпалу (920°С і вище) обумовлює зростання вмісту фази 123 і зразок стає практично однофазним з незначною кількістю домішкових фаз.
- Текстура в пресованих зразках В1 після відпалу РН1 та РН2 зберігається, але вона не настільки сильна, як у зразку А1.
- Аналіз Рітвельда дозволяє досить добре описати дифракційні спектри зразка В1 з використанням структури тетрагональної фази 123. На різницевих графіках досить чітко видно, що домішковими фазами в такому випадку є суміш ГЦК фази R-BEO та тенорітної фази CuO.

Підтвердженням останнього дають результати аналізу Рітвельда для зразка В1 після відпалу РН4. Ці результати показані на рис.3.5,а. Як видно, на різницевих залежностях видно дифракційні максимуми, які можна віднести до ГЦК фази R-BEO та тенорітної фази CuO.

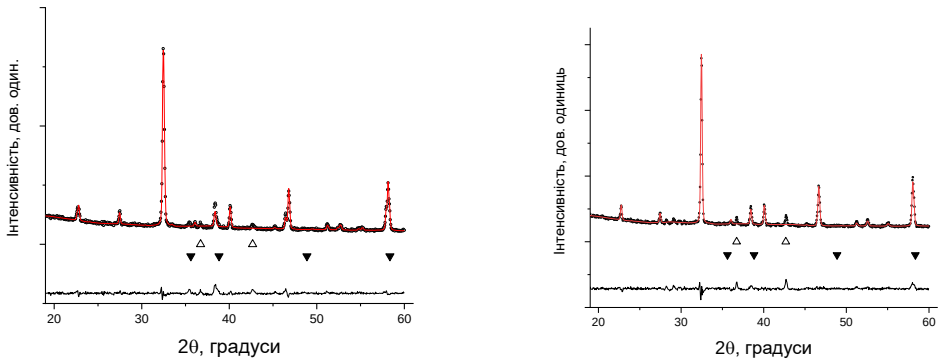

Рис.3.5. Дифракційна картина, одержана від зразків В1 (а) та С1 (б) після відпалу РН4 та результати аналізу Рітвельда. Експериментальні результати – точки, наближення методом Рітвельда – червона лінія, різниця між наближенням Рітвельда та експериментальними точками – чорна лінія. Темні трикутники

– положення дифракційних максимумів оксиду міді CuO, а світлі трикутники – R-BEO.

Параметри комірки, *a* та *c*, тетрагональної фази 123, одержані з аналізу Рітвельда після деяких відпалів, наведені в таблиці 3.3.

Термообробка зразка C1 при тих же само умовах призводить до результатів, подібних для зразка B1 з тою відмінністю, що текстура зменшується, а на різницевих залежностях після аналізу Рітвельда виявляються лише максимуми, які можна віднести лише до ГЦК фази R-BEO. Це підтверджує рис.3.5,б.

Таблиця 3.3.

Параметри комірки *a* та *c* (Å) при наближенні Рітвельда дифракційних картин зразків B1 та C1 використанням структурних даних для тетрагональної фази 123.

Зразок	*a*, Å	c, Å	Зразок	*b*, Å	*c*, Å
B1H2	3.8708(2)	11.8560(8)	C1H2	3.8766(3)	11.6712(14)
B1PH3	3.8685(2)	11.7153(8)	C1PH3	3.8787(2)	11.6681(10)
B1PH4	3.8681(2)	11.6904(7)	C1PH4	3.8791(2)	11.6704(10)
B1PH5	3.8690(2)	11.7339(8)	C1PH5	3.8789(2)	11.6723(9)
B2H5	3.8670(4)	11.684(2)	C2H5	3.8728(4)	11.6615(22)

Параметри комірки, *a* та *c*, тетрагональної фази 123, одержані з аналізу Рітвельда після деяких відпалів, наведені в таблиці 3.3.

Для тетрагональної фази в системі $YBa_2Cu_2RO_x$ в [19] отримано параметри *a*=3,877(2) Å та *c*=11,632(6) Å, які дещо відрізняються від отриманих параметрів для зразків B1 та C1. Не розглядаючи причини такої різниці, основна відмінність між результатами роботи [19] та проведеними дослідженнями полягає в тому, що в системі $YBa_2CuR_2O_x$ та $YBa_2R_3O_x$ після синтезу виявляється фаза типу $YBa_4Cu_3O_9$, в

той час як в системі $YBa_2Cu_3RO_x$ (зразок B) та $YBa_2Cu_2R_2O_x$ (зразок C), як і у зразку складу $YBa_2Cu_4O_x$ (зразок A), утворюється фаза 123 та фази CuO та R-BEO.

3.2. Синтез зразків у інтервалі 810-890°C.

Як було розглянуто до цього, термостабільність фази 124 обмежена температурою 850°C, тому її синтез, зазвичай проводять при більш низьких температурах, ніж синтез сполуки 123. Тому, другу партію зразків, початковий склад шихти якої відповідав катіонній стехіометрії 124, а саме A2, B2 та C2, було відпалено при температурах 810-890°C.

В таблиці 3.4 наведено температури відпалу другої партії зразків A2, B2 та C2, де, як і раніше, A, B та C відповідають складам, наведених в Розділі 2.

Таблиця 3.4.

Зразки другої партії, їх умовне позначення після відпалу за температури T (°C) протягом часу t (год) («+» означає додатковий до попереднього відпал, в дужках – сумарний час відпалу).

Зразки	Позначення	Матеріал	T, °C	t (год)	Примітка
A2, B2, C2	H0	Порошок	810°C	12 год	
A2, B2, C2	A2H1 B2H1 C2H1	Таблетка	810°C	+27 год	XRD з порошку
A2, B2, C2	A2H2 B2H2 C2H2	Таблетка	850°C	+12,8 год	XRD з порошку
A2, B2, C2	A2H3 B2H3 C2H3	Таблетка	850°C	+4 год	XRD з порошку
A2, B2, C2	A2H4 B2H4 C2H4	Таблетка	850°C	+12 год	XRD з порошку
A2, B2, C2	A2H5 B2H5 C2H5	Таблетка	890°C	+8 год	XRD з порошку

Серії дифракційних картин після кожного із відпалів, зображені на рис.3.6-3.7 для зразків A2, B2 та C2, відповідно. Враховуючи текстурованість попередніх відпалів, відали зразків A2, B2 та C2 проводили у пресованому вигляді, а кожну з дифрактограм отримували з фрагменту таблетки, перетертого в порошок.

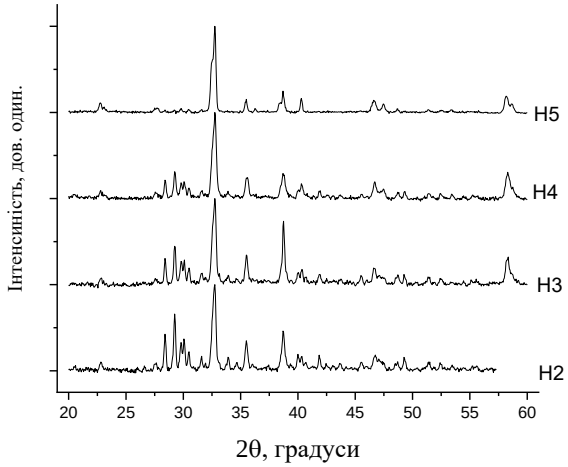

Рис.3.6. Серія дифракційних картин після послідовних відпалів зразка А2. Підписи біля дифракційних картин відповідають відпалу із Таблиці 3.4.

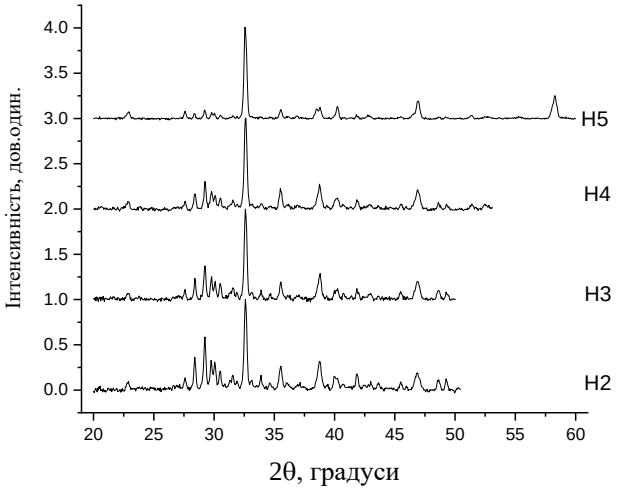

Рис.3.7. Серія дифракційних картин після послідовних відпалів зразка В2. Підписи біля дифракційних картин відповідають відпалу із Таблиці 3.4.

Як було встановлено, в результаті відпалу при Т=810ºС протягом 39 годин у всіх зразках формується багатофазна структура в якій наявні порівняно слабкі дифракційні максимуми, які можна віднести до фази 123, але не зважаючи на такий відносно довгий час відпалу, фаза 124 не утворюється. Через багатофазність ці

дифрактограми не наведені. Збільшення температури відпалу до 850°С (відпали Н2-Н4) призводить до зростання в дифракційну картину внеску фази 123, але зразки залишаються багатофазними. І лише збільшення температури відпалу до 890°С (відпал Н5) призводить до формування дифракційної картини, в якій основною фазою є фаза 123 в ортормбічній модифікації (зразок А2) та в тетрагональній модифікації (зразки В2 та С2). Лише ці дифракційні картини вдається обробити методом Рітвельда. Результат такої обробки зображено на рис.3.8. Уточнені параметри комірки містяться в таблиці 3.2 для зразка А2 (орторомбічна фаза) та таблиці 3.3 для зразків В2 та С2 (тетрагональна фаза).

3.3. Особливості формування високоентропійних складових у системі Y-Ba-Cu-O.

Отже, якщо попередні дослідження заміщення міді в високотемпературній надпровідній кераміці $YBa_2Cu_3O_x$ (фаза 123) високоентропійною складовою $R=Co_{0.2}Cu_{0.2}Ni_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}$ показало можливість утворення практично однофазної структури 123 при заміщенні $YBa_2Cu_3R_1O_x$, то утворення однофазної структури 124 в проведених дослідженнях не спостерігалося. Основною причиною цього можна вважати складнощі синтезу фази 124, які обговорені в Розділі 3.2. Скоріш за все, відсутність умов для синтезу (синтез під дією тиску в атмосфері кисню) та відсутність необхідних сполук (замість карбонату в більшості використовують інші з'єднання) не дозволила отримати однофазну систему 124 у стехіометричному випадку (зразка без заміщень). Натомість утворюється двох фазна суміш орторомбічної фази 123 та оксиду міді CuO, причому цей результат отримується при відпалах стехіометричної шихти за температури вище, ніж 890°С. Синтез при більш низьких температурах призводить до утворення багатофазної суміші.

Заміщення Cu на високоентропійну групу R також не призводить до формування структури, ізоморфної з фазою 124. Синтез при Т=810-880°С як і у випадку зразків без заміщень, обумовлює утворення багатофазної суміші. Утворення

R фази в такому випадку не спостерігається через низьку температуру синтезу та низький ентропійний внесок TΔS.

При більш високих температурах синтезу основною фазою стає тетрагональна фаза 123 та суміш фаз CuO та ГЦК фаза, яку можна ототожнювати з фазою R (якщо стехіометрія шихти відповідає складу $YBa_2Cu_3R_1O_x$), або ГЦК R-фаза (якщо стехіометрія шихти відповідає складу $YBa_2Cu_2R_2O_x$).

Формування основної фази 123 в тетрагональній формі у випадку стехіометрії $YBa_2Cu_3R_1O_x$ дає підставу припустити, що утворена фаза 123 буде відповідати наближеному складу $YBa_2Cu_2(Cu,R)_1O_x$, де катіони R-фази частково заміщують мідь в базисній площині, що і обумовлює перехід в тетрагональний стан.

У випадку складу $YBa_2Cu_2R_2O_x$, при високотемпературному відпалі має місце формування складу $YBa_2Cu_2R_1O_x$, де R - буде розміщений в базисній площині та високоентропійного R-оксиду.

Але, як уже було відмічено, основна відмінність між результатами роботи [ДАН] та проведеними дослідженнями полягає в тому, що в системі $YBa_2Cu_3O_x$ після заміщення катіонів міді R-компонентами ($YBa_2CuR_2O_x$ та $YBa_2R_3O_x$) після синтезу виявляється фаза типу $YBa_4Cu_3O_9$, а в системі $YBa_2Cu_4O_x$ подібне заміщення обумовлює утворення фази 123 та надлишкових CuO та ГЦК фази R-BEO.

ВИСНОВОК

1. В результаті синтезу зразків $YBa_2Cu_4O_x$, $YBa_2Cu_3RO_x$ та $YBa_2Cu_2R_2O_x$ ($R=(Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2})$, було встановлено, що фаза, ізоструктурна з фазою 1-2-4 не утворюється. Основною причиною цього є не відповідність доступних умов синтезу, а можливо і реагентів, які використовувалися для синтезу зразків 1-2-4 (підвищені тиски, киснева атмосфера, використання замість оксидів та карбонатів нітратних та інших сполук).
2. При температурах синтезу до 850^oC , які відповідають термостабільності фази 1-2-4, було отримано, що в зразках формуються зародки фази 1-2-3 та комплексні оксидні сполуки, що є результатом взаємодії компонент R між собою та оксидами Y та Ba.
3. Збільшення температури синтезу призводить до формування значної долі фази 1-2-3 та тих же комплексних сполук. При температурі 900^oC і вище, яка відповідає температурам синтезу фази 1-2-3 і збільшується ентропійна складова має місце формування тетрагональної фази 1-2-3 та оксидів CuO та R-BEO. Така особливість відрізняється від результатів синтезу в зразках складу $YBa_2CuR_2O_x$ та $YBa_2R_3O_x$ в яких фаза R-BEO не утворюється.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ming-Hung Tsai, Jien-Wei Yeh/ High-Entropy Alloys: A Critical Review// Materials Research Letters.- 2014. V.2, №3. P. 107-123.
2. Abhishek Sarkar, Ben Breitung, Horst Hahn/ High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy// Scripta Materialia.. 2020. V. 187. P. 43-48.
3. Abhishek Sarkar, Robert Kruk, Horst Hahn/ Magnetic properties of high entropy oxides// The Royal Society of Chemistry. 2021. P.1-8.
4. Abhishek Sarkar, Qingsong Wang, Alexander Schiele et.al/ High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties// Advanced Science News. 2019. V.31. P. 1-9.
5. Rui-Zhi Zhang, Michael J. Reece/ Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties// Journal of Materials Chemistry A. 2019. V.7. P. 22148-22162.
6. Felner I/ The effect of chemical substitution on superconductivity in the $YBa_2Cu_3O_7$// Termchim. acta. 1991. V. 174. P. 41-69.
7. Vilminot S., Kuentzler R., Dossmann Y. et.al./ Superconductivity magnetism and low temperature specific heat in $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-y}$ with $y \approx 0$ and $y \approx 1$// Physica. 1989. V. 160 №5-6. P. 575-583.
8. Nishihara Yoshikazu, Obara Haruhiko et.al./ Mossbauer and magnetizationstudy of $YBa_2(Cu_{1-x})_3O_{6,9}$// Phys. Soc. 1989. V.58, №8. P. 2925-2929.
9. Higgins Bill E., Oesterreicher H./ Oxygenation kinetics and super conductivity of partly substituted $YBa_2Cu_3O_y$// Mater. Res. Bull. 1989. V.24, № 6. P. 739-748.
10. Yang C. Y., Moodcubangh A. R., et.al./ X-ray absortion near-edge studies of Cu in $YBa_2(Cu_{1-x})_3O_{7-y}$ (M=Fe, Ca, Ni and Zn)// Phys. Rev. B. 1990. V.42, № 4. P. 2231-2241.
11. Smith M. C., Taylor R. D., Oesterreicher H./ Mossbauer study of Fe site occupancy and its effect on T_c in $YBa_2(Cu_{1-x})_3O_{6-y}$ as a function of thermal treatments// Phys. Rev. B. 1990. V.42, № 7. P. 4202-4207.

12. Erle Arnold, Cuntherod G./ Influcuce of cobalt substitution on the Ramau spectrum of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$// Physica C. 1990. V.171, № 3-4. P. 216-222.
13. Terada S., Kobayashi N., Iwasaki H. et.al./ Different origins or T_c suppresion in $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_7$ (M=Co and Zn)// Physica B. 1990. V.165-166, № 2. P. 1545-1546.
14. Loram I. W., Mirza K. A., Freeman P. F., Tallon I. I./ Specific heat evidence for chain superconductivity in $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_{7-y}$// Supercond. Sci. and Technol. -1991. V.4, № 15. P. 184-186.
15. Chen A., Zhi Yu, Li B. et.al./Positron annihilation study of $YBa_2(Cu_{1-x}Sn_x)_3O_{7-y}$ superconductors// Acta. Physica Sinica. 1992. V.1, № 3. P. 219-223.
16. Blunt F.T., Campbell A.M., Edaords P.P. et.al./ The effect of twins on critical currents of high T_c superconductors// Physica C. 1989. V.162-164, № 2. P. 1605-1606.
17. Xu Zhu-an, Fang Ming-hu, Zhao Youg et.al./ Doping effects in $YBa_2Cu_{1-x}Ca_x(Cu_{1-y}Zn_y)_2O_{7-y}$ system// Acta. Physica Sinica. 1991. V.40 № 5. P. 807-814.
18. Brianna L. Musicó, Dustin Gilbert, Thomas Zac Ward et.al / The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties// APL Mater. 2020. V.8. P. – 1-19.
19. 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.
20. Marsh, P., Fleming R. M., Mandich, M. L., Desantolo, A. M., Kwo, J., Hong, M., Martinez-Miranda /J. L.. Nature (London). 1988. V.334. P.141-143.
21. Fischer, P., Karpinski, J., Kaldis, E., JIlek, E., Rusiecki, S./ Solid State Commun. -1989. –V.69. – P.531-533.

22. H.A. Ludwig, W.H. Fietz, H. Wuhl. /Calculation of the structural parameters of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ under pressure. // PhysicaC. – 1992. – V.197. - P. 113-122.
23. Ratan Lal, S. P. Pandey, A. V. Narlikar, E. Gmelin /T_c depression in the YBa2Cu4-xMx system for M =Fe, Ni, Zn, and Ga. // PHYS. REV. B. – 1994.- V.49 №9. – P.6382-6384.
24. J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, E. JIlek, P. Fischer, P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio/ Two New Bulk Superconducting Phases In The Y-Ba-Cu-O System: $YBa_2Cu_{3.5}O_{7+x}$ ($T_c \approx 40$ K) and $YBa_2Cu_4O_{8+x}$ ($T_c \approx 80$ K) // J. Less-Com. Metals. – 1989. – V.150. – P. 129-137.
25. E.L. Brosha, P.K. Davies, F. H. Garzon, I.D. Raistrick /Metastability of Superconducting Compounds in the Y-Ba-Cu-O System.// Science , New Series. -1993. -V. 260 №5105. P. 196-198.
26. P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi, Y. Kodama /Redetermination of the Structure of the 80K Superconductor $YBa_2Cu_4O_8$ by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction. // Acta Cryst. -1991. -C47. – P. 1143-1145.
27. E. Kandyel·A. Salem·A. Alqarni /Synthesis and Characterization of Doped $YBa_2Cu_4O_8$ Superconductor by Cd^{+2} // J. Supercond. Nov. Magn. – 2013. - DOI 10.1007/s10948-013-2199-z.
28. Rao, C.N.R., Nagarajan, R., Vijayaraghaven, R. /Synthesis of cuprate superconductors //Supercond. Sci. Technol. – 1993. – V.6(1).
29. D. M. Pooke, R. G. Buckley, M. R. Presland and J. L. Tallon, Phys. Rev. B, 1990,41,6616.
30. S. Jin, H. M. OBryan, P. K. Gallagher, T. H. Tiefel, R. J. Cava, R. A. Fastnacht, G. W. Kammlott //Physica C.- 1990. – V.165. – P. 415.

31. J. Valo, R. Matero, M. Leskela, M. Karppinen, L. Niinisto, J. Linden /Effect of LiF Addition on the Formation of the Superconducting $YBa_2Cu_4O_8$ Phase// J. Mater. Chem. -1995. – V.5(6). – P. 875-878.
32. M. Ladd, R. Palmer/ Structure Determination by X-ray Crystallography Analysis by X-rays and Neutrons// Springer New York Heidelberg Dordrecht London.
33. [Електронний ресурс]: https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html
34. [Електронний ресурс]: http://www.crystallography.net/
35. L. W. Finger D. E. Cox, A. P. Jephcoat C. J./ A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence // Appl. Cryst. - 1994. – V.27. – P. 892-900.
36. J.M.S. Skakle/ Crystal chemical substitutions and doping of $YBa_2Cu_30_x$ and related superconductors.// Mater. Sci.Engen. R23. – 1998. – P. 1-40.