

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Остапович Тарас Сергійович
«Синтез і дослідження купратів і нікелатів лантану»

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія природних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:
д.х.н., професор Неділько С.А.
д.х.н., с.н.с. Дзязько О.Г.

Допустити до захисту:

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Зміст

Вступ.....	3
1. Літературний огляд	5
2. Експериментальна частина	16
3. Результати та обговорення	20
4. Висновки	33
Список використаної літератури	35

Вступ

Актуальною проблемою сьогодення є пошук і дослідження нових складнооксидних сполук з цінними фізико-хімічними властивостями. Серед них, своїми унікальними властивостями виділяються складнооксидні надпровідні сполуки.

Високотемпературними надпровідниками (англ. High-temperature superconductivity або HTSC) (ВТНП) називають матеріали, які при високих температурах поведуться як надпровідники. В 1986 р. співробітники швейцарської лабораторії комп'ютерної фірми ІВМ Георг Беднорц та Александр Мюллер відкрили кераміку, надпровідні властивості якого проявляються при 30 К [1]. На теперішній час виділені такі речовини, які можуть зберігати свої надпровідні властивості і при 160 К, тобто трохи нижче $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Але варто сказати, що досі немає такої теорії, яка б змогла пояснити і описати цей клас ВТНП, проте уже зрозуміло, що в рамках теорії БКШ пояснити їх неможливо.

БКШ-теорія не допускає існування такої високої критичної температури в речовинах з такою силою електрон-фононої взаємодії. На те, що не фонони змушують об'єднуватися електрони в ВТНП, вказувала і відсутність у них ізотопного ефекту по кисню - елементу, який поряд з міддю присутній у всіх відкритих згодом надпровідниках з високою температурою переходу у надпровідний стан (T_c) [2].

Сфери перспективного застосування високотемпературної надпровідності включають магніти для фокусування електронних променів в лампах біжної хвилі (ЛБХ), компактні і потужні двигуни для кораблів і підводних човнів, швидкодіючі і компактні мікропроцесори, комп'ютери, генератори і накопичувачі електроенергії для зброї направленої дії, електромагнітні екрани, магнітні та електромагнітні датчики, резонатори для пучкової зброї, магнітометри та купу іншого.

Важливою перевагою заміни міді на ВТНП в двигунах є відсутність резистивного нагрівання під час роботи, а це означає, що потрібно тільки

дуже невелика потужність охолодження, коли надпровідник нижче своєї температури переходу в надпровідний стан. Звичайно, одна з основних проблем завжди полягає в тому, як реалізувати криогенну систему, необхідну для охолодження обертових ВТНП-катушок. За останні кілька десятиліть побудовано і випробувано потужні ВТНП-двигуни з високим крутним моментом, необхідним для суднових двигунів. Siemens і AMSC, наприклад, продемонстрували двигуни потужністю 4 МВт і 36,5 МВт відповідно, які побудовані на високотемпературних надпровідниках.

Нагальні потреби для сучасної науки і техніки в нових ВТНП-сполуках висувають проблему пошуку нових складнооксидних сполук з надпровідними властивостями. Серед таких можливих сполук перспективними є дослідження ізоморфних аналогів ВТНП, а саме одночасного гетеровалентного заміщення в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y^{3+} і Ba^{2+} на іони лужних металів і La^{3+} , а також купруму на нікель).

1. Літературний огляд

1.1 Сполуки в системі $M_2O - CuO$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

1.1.1 Сполуки в системі $M-Cu-O$

Перші конкретні згадки сполук тривалентної міді зробив у своїй роботі К. Гестерман [3], описуючи $KCuO_2$, $RbCuO_2$ і $CsCuO_2$. Проте, говорячи у роботах про сполуки Cs_2KCuF_6 чи Cs_2RbCuF_6 , він не міг точно описати кристалічні структури даних сполук і опирався лише на здогадки. Зсилаючись на вченого Клемма, який дійшов висновку, що в сполуках типу $MeCuO_2$ ($Me:Na-Cs$), аналогічно сполукам Pd^{II} (напр. $PdCl_2$), Cu^{III} оточений в площині чотирма атомами кисню, Гестерман сказав, що визначення числа окиснення ще не є надійним доказом присутності Cu^{III} у сполуці і що без уточнення кристалічної структури не можна виключати наявність $(O_2)^{2-}$ груп. Добувши сполуки $KCuO_2$, $RbCuO_2$, $CsCuO_2$, він описав їх синьо-чорними і такими, що розкладаються на повітрі впродовж кількох годин. Гідроліз сполук відбувається миттєво, а у розбавленій хлоридній кислоті вони розчиняються з виділенням хлору.

Пізніше було досліджено, що сполуки $KCuO_2$, $RbCuO_2$ і $CsCuO_2$ не є надпровідними сполуками до 4 К [4]. Поведінка електропровідності була описана як типова поведінка для надпровідникової фази. Оскільки багато надпровідних переходів є на краю області провідник-ізолятор (перехід Мотта), можна говорити про подальші дослідження електричних властивостей, легуючи матеріали відповідними атомами заміщення. При цьому, наявність тривалентної міді в сполуках, чотири координації CuO у структурі і наявність електричного переходу при кімнатній температурі дали поштовх до подальших досліджень цих матеріалів на перевірку на надпровідність.

Потрійні оксидні сполуки типу $LiMO_2$ (M – тривалентний перехідний метал) мають цікаві магнітні і електронні властивості [5]. Зараз оксиди перехідних металів літію з шаруватою структурою є цікавими, оскільки розглядаються як катодні матеріали для вторинних літієвих батарей з

високою щільністю енергії, потужністю та ємністю. Серед таких сполук LiCoO_2 , LiMnO_2 і їх композити, які до цього часу вже широко вивчені та оптимізовані як катодні матеріали [6]. Сполуки Li-Cu-O часто вивчались через їх електрохімічні властивості як кандидат на новий катодний матеріал, оскільки мідь є недорогою і менш токсичною у порівнянні з кобальтом. Сполуки були дослідженні спочатку для з'ясування надпровідних властивостей, роль площини Cu-O у структурі перовскіту на основі Cu обговорювалась у зв'язку з магнітним і електронним станами [7-8]. Спочатку вивчалась сполука Li_2CuO_2 в дослідженнях надпровідників з високим T_c , після чого почали вивчатись LiCuO_2 і $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$. Ці сполуки зазвичай мають теж шарувату структуру, що складається з квадратів $[\text{CuO}_4]$ та шарів літію, при цьому валентність іону купруму змінюється з трьох до двох відповідно. З ціллю виявлення позитивного електродного матеріалу для акумуляторних батарей досліджуються і сполуки натрію, а саме NaCuO_2 [9].

1.1.2 Сполуки в системі La-Cu-O

Для синтезу CuO та легованих лантаном CuO кривотоподібних наноструктур використовують метод вологого хімічного осадження [10]. Для концентрації легування всі спостережувані піки XRD індексувались як чиста фаза Тенорит бсс моноклінної структури CuO . Проте, при більш високому легуванню (10 %) поруч з CuO утворилась вторинна домішка $\text{La}_2\text{O}_2\text{CuO}_3$. Залежні від температури варіації електричного опору зразків показали характеристики типового надпровідника.

1.1.3 Сполуки в системі $\text{M}_2\text{O-NiO}$, $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

Говорячи про оксидні каталізатори на основі нікелю, у своїй роботі [11] Й. Рен наголосив на тому, що вони широко використовуються для реакцій виділення кисню (РВК, англ. OER) при лужному електролізі води через їхню низьку вартість і досить високу активність. Зокрема, виділений був LiNiO_2 , оскільки він демонструє високу активність. Перешкоджання дифузії літію

шляхом змішування катіонів була досліджена, скільки це є корисною стратегією для підтримки продуктивності, що може забезпечити новий принцип проектування сумісних високоактивних та довговічних каталізаторів.

1.1.4 Сполуки в системі Li-La-Ni-O.

Найбільш детально вивчена система Li-La-Ni-O. У цій системі виявлено декілька різних сполук, а саме: LiNiO_2 , $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$, LaNiO_3 , La_2NiO_4 та фази Руддлесдена-Поппера $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (де $n=1-3$). Сполука LiNiO_2 є катодним матеріалом для літій-іонних батарей [12]. При вивченні каталітичних властивостей $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ показана його ефективність для окиснення CH_4 [13], а змішані оксиди LaNiO_3 та La_2NiO_4 каталізують розкладання NO [14]. Більшість робіт була спрямована саме на дослідження цих сполук, проте коли вперше дослідили систему $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{Li}_2\text{O}$ за високих температур (700-900 °C) [15], то встановили, що в цій системі утворюється лише одна потрібна сполука - $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$. Також наведені дані про індексовану дифракцію цієї сполуки. За температури 700-800 °C було знайдено тверді розчини, кубічний $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0.56 \geq x \geq 0$) та гексагональний $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($1 \geq x \geq 0.6$) і тільки один твердий розчин було знайдено за 900 °C $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0.56 \geq x \geq 0$). Також встановлено, що моноклінний LiLaO_2 та гексагональний LiNiO_2 існують за температури 700-800 °C, але розкладаються при температурі близько 900 °C і вище. Орторомбічний LaNiO_3 є стабільним за тих же 700-800 °C, але змінюється на орторомбічний $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ при 900 °C.

1.2 Високотемпературні надпровідні сполуки

У 1998 році Е. Девіс у своїй роботі [16] зазначив, що зразки із загальним складом $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-y}$, були надпровідними при безпрецедентно високій температурі приблизно 35 К посилаючись на інші роботи [17-20]. Було вказано на температуру надпровідності 52,5 К для оксидів у тій самій четвертинній системі. Фазою, яка повинна була бути надпровідною, був

нестехіометричний оксид композиції $(La_{0.9}Ba_{0.1})_2CuO_{4-y}$. Сполуки, що мають надпровідні температури 100 К і вище тоді очікувались найближчим часом. Подальші досліджування показали, що переважна більшість рідкісноземельних елементів (R) також утворюють надпровідні фази складу $RBa_2Cu_3O_x$ з температурами надпровідного переходу (T_c) в межах 80-100 К. На сьогодні відома достатньо велика кількість оксидних високотемпературних надпровідників (ВТНП), що мають значно вищі температури надпровідного переходу. Високу критичну температуру ($T_c = 130-135$ К) мають ртутьвмісні надпровідники складу $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$. Станом на 2020 рік, рекордсменом критичної температури є гідрид сірки. Додаванням до нього вуглецю група вчених досягнула критичної температури більше ніж 15°C , при тиску 267 ГПа, що було описано у журналі Nature [20]. Але і на сьогоднішній день надпровідні фази складу $RBa_2Cu_3O_x$ є одними з найбільш перспективних для практичного застосування в енергетиці і електронній техніці. До переваг надпровідних купратів $RBa_2Cu_3O_x$ слід віднести, перш за все, відносну простоту синтезу, високу відтворюваність властивостей і відсутність у складі високотоксичних хімічних елементів. Одним з напрямків поліпшення властивостей ВТНП складу $RBa_2Cu_3O_x$ є варіації хімічного складу і оптимізація умов синтезу. Суттєвими факторами, що впливають на властивості $RBa_2Cu_3O_x$ є величина іонного радіусу R^{3+} і ступінь розупорядкування в підрешітці Ba-R-Ba. Найбільш чітко зазначені фактори виявляються у системі $YBa_2Cu_3O_x - LaBa_2Cu_3O_x$.

Критичні властивості ВТНП залежать від цілого ряду параметрів, серед яких значення T_c часто не є головним. Для застосування в електротехніці більш важливою є здатність ВТНП нести високий струм в великому магнітному полі. Якщо говорити про «азотний» інтервал 63-77 К, то в ньому по характеристикам з передачі струму поки немає матеріалів, які були б рівні YBCO. Не дивлячись на те, що T_c YBCO дорівнює доволі низьким 92 К, поле незворотності і густина критичного струму швидко зростають з зменшенням температури, при цьому перевершуючи у високих полях характеристики як

BSCCO, так і інших ВТНП з температурою надпровідного переходу вище 100 К. Встановлено, що величина поля незворотності у купратів тісно зв'язана з анізотропією електронних властивостей. Ці сполуки анізотропні через свою шарову структуру: в загальному випадку, чим більша відстань між «надпровідниковими» шарами CuO_2 структури, тим більша анізотропія властивостей. YBCO є унікальним ВТНП, поєднуючи у собі порівняно низьку анізотропію і достатньо високе значення T_c (рис.1). Саме в цьому прихований секрет високих характеристик YBCO. Проте ці характеристики можна можна підвищити ще більше, шляхом впливу на мікроструктуру, дефекти, T_c , фактор анізотропії і чи не головним інструментом тут стає заміщення ітрію на інші катіони.

Відкриття надпровідності при високій температурі в змішаних валентних оксидах $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\lambda}$ (до А відносяться іони лужних чи лужноземельних металів, а λ означає нестехіометричний вміст кисню) значно стимулювали дослідження шаруватих оксидних матеріалів типу K_2NiF_6 на основі міді [21-23]. Структура перовськітного типу кубічна з просторовою групою $Rm\bar{3}m-Oh1$. Зазвичай, на основі купруму можуть утворюватись три типи фаз складних оксидів з перовськітоподібною структурою:

- фаза T' (з Cu-O в квадраті);
- фаза T (з Cu-O в октаедрі);
- фаза T^* (з Cu-O в піраміді).

Класифікація цих різних фаз залежить від координованої кількості кисню до катіону купруму. Варто зазначити, що різні фази проявляють різні властивості [24]. У структурі $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\lambda}$ можливим є контроль валентності іону купруму за допомогою як заміщення іону А різними валентними іонами, так і заміщення іону лантану іонами лужного чи лужноземельного металу. Це означає, що варіацією окисно-відновних властивостей змішаних оксидів можна керувати. Контрольовані фізико-хімічні властивості цих каталітичних матеріалів роблять їх корисними моделями для вивчення різних специфічних реакцій. Було досліджено, що перовськітоподібні сполуки на основі Cu є

активними каталізаторами для реакцій безпосереднього розкладу NO і відновленню NO за допомогою CO [25-27].

1.3 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: методи синтезу, структура і фізико-хімічні властивості

Купрат ітрію-барію $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO, Y123), став першим надпровідником, виявленим над температурою кипіння рідкого азоту. На кожен атом Ітрію припадає два атома Барію. Пропорції трьох різних металів у надпровіднику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ знаходяться у мольному співвідношенні 1:2:3 ітрію до барію до купруму відповідно. Саме тому його часто називають 123 надпровідником.

Вперше отримано і досліджено високотемпературний надпровідник $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ у 1987 році [28]. Пізніше, при температурі 1223 К дослідили фазові діаграми у системі Y-Ba-Cu-O при кисневому тиску 0,2 і 1,0 атм [29]. Виявили існування двох надпровідних фаз Y-123 і Y-143 $YBa_4Cu_3O_{8.5+\delta}$ та купратів Y_2BaCuO_5 (Y-211) і $BaCuO_2$ (011).

Автори змогли описати механізм переходу між тетрагональною ($P4/mmm$) і орторомбічною ($Pmmm$) структурами надпровідників [30], спираючись, при цьому, на кристалогеометричні підходи (рис.1.1). Перехід до упорядкованої орторомбічної або тетрагональної фаз з симетрією $P4/mmm$ відбувається при ізотропному упорядкуванні атомів Y, Ba і O кубічної неупорядкованої фази. Якщо в неупорядкованій кубічній фазі відбувається ізотропне упорядкування атомів Y і Ba, і анізотропне упорядкування для O, то ми спостерігаємо перехід до упорядкованої тетрагональної або орторомбічних фаз з симетрією $Pmmm$ за рахунок упорядкування в .xy базовій площині структури.

У надпровіднику $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, якщо кисневий індекс δ знаходиться в інтервалі $0 \leq \delta \leq 0,44$ то структура є тетрагональною, коли $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ індекс δ знаходиться в інтервалі $0 \leq \delta \leq 0,66$ то реалізується орторомбічна симетрія (рис. 1.2.).

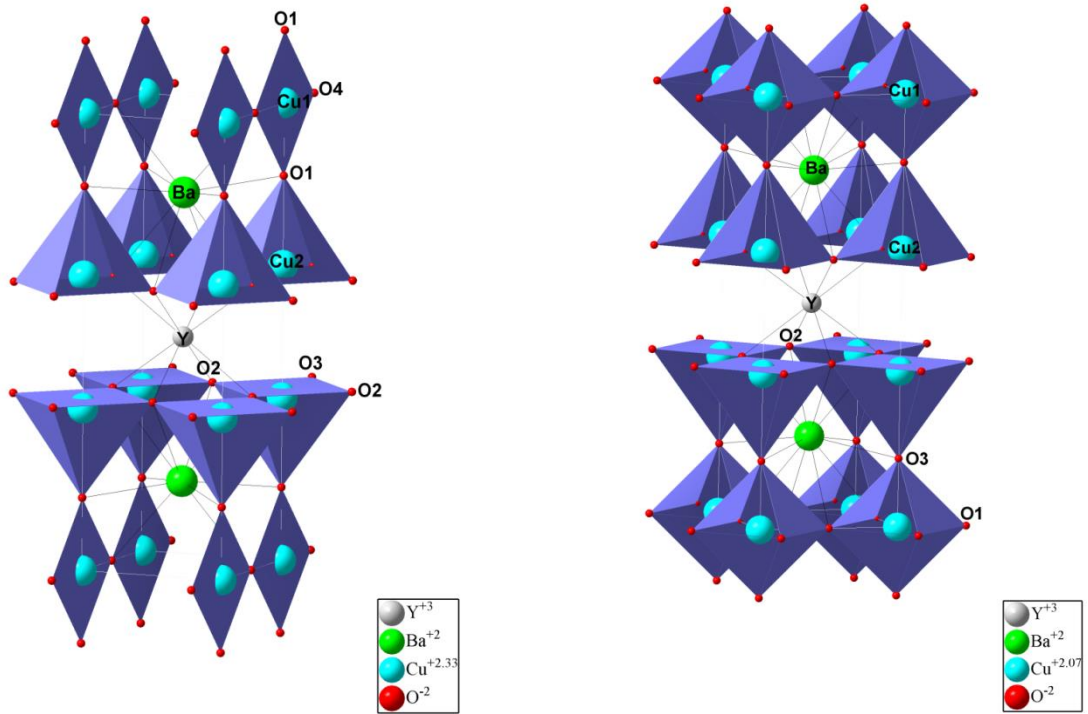


Рис. 1.1. Орторомбична а), і тетрагональна б) модифікації $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [31].

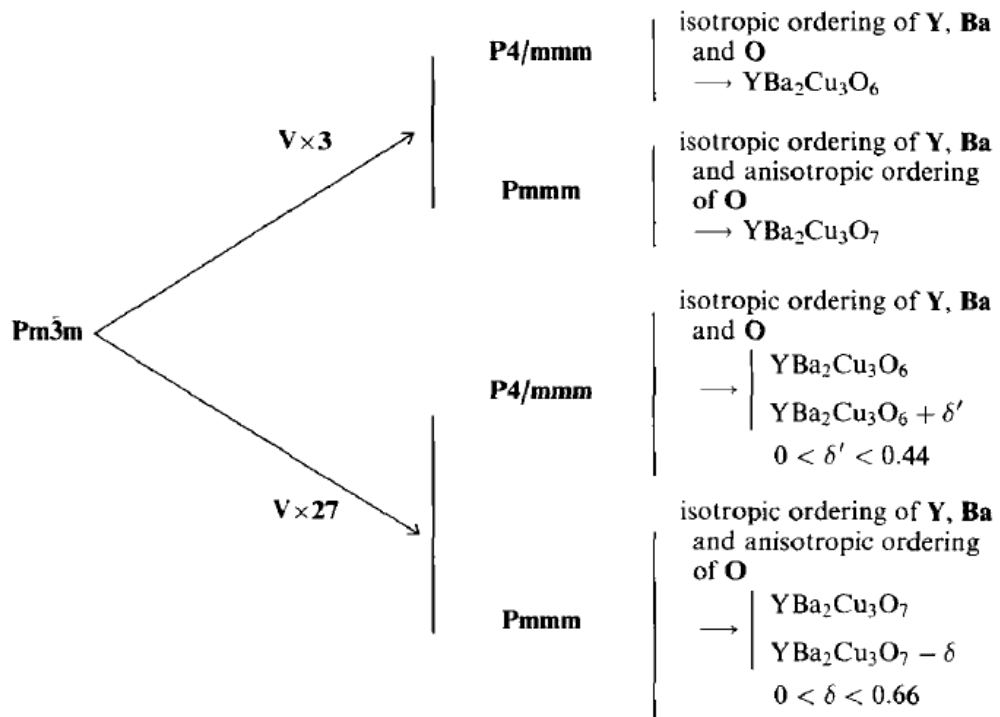


Рис. 1.2. Фазовий перехід у ВТНП Y-123 сполуках [30].

Елементарна комірка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ складається з трьох перовськітових елементарних комірок, яка, в свою чергу, є псевдокубічною, майже орторомбічною. Варто підмітити що всі інші надпровідні купрати мають іншу структуру, яка швидше є тетрагональною. Кожна перовськітна клітина містить атом ітрію або барію у центрі: барій у нижній елементарній комірці, ітрій у середній та барій у верхній елементарній комірці. Таким чином, ітрій та барій складаються у послідовність Ва-Ү-Ва вздовж осі с. Усі кутові ділянки елементарної комірки зайняті атомами купруму, який має дві координації Cu(1) і Cu(2) відносно точки початку координат. Для кисню ж існує чотири кристалографічні позиції: O(1), O(2), O(3) і O(4), їх координати наведені у таблиці 1.

У елементарній комірці $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ за допомогою молекулярної динаміки було розраховано наступні координати: $a=3.798 \text{ \AA}$, $b=3.862 \text{ \AA}$, $c=11.604 \text{ \AA}$.

Табл.1.1. Розміри елементів сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і позиції атомів у перовськітній будові сполуки [32].

Елемент	Розмір	Позиція
Ү	39.0	0.5; 0.5; 0.5
Ва	56.0	0.5; 0.5; 0.1843
Ва	56.0	0.5; 0.5; -0.1843
Cu(1)	29.0	0.0; 0.0; 0.0;
Cu(2)	29.0	0.0; 0.0; 0.3556
Cu(2)	29.0	0.0; 0.0; -0.3556
O(1)	8.0	0.0; 0.5; 0.0
O(2)	8.0	0.5; 0.0; 0.3773

O(2)	8.0	0.5; 0.0; -0.3773
O(3)	8.0	0.0; 0.5; 0.3789
O(3)	8.0	0.0; 0.5; -0.3789
O(4)	8.0	0.0; 0.0; 0.1584
O(4)	8.0	0.0; 0.0; -0.1584

Координаційні багатогранники ітрію та барію є різними відносно кисню. Потроєння елементарної комірки перовськіту призводить до дев'яти атомів кисню, тоді як у $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ лише сім атомів, тому називають структуру перовськітовою, що не має кисню. Структура має ускладнення різних шарів: $(CuO)(BaO)(CuO_2)(Y)(CuO_2)(BaO)(CuO)$. Однією з ключових особливостей елементарної комірки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ є наявність двох шарів CuO_2 . Роль площини Y полягає у тому, щоб служити розпіркою між двома площинами CuO_2 . У $YBCO$, як відомо, ланцюги $Cu-O$ відіграють важливу роль для надпровідності. T_c є максимальною близько 92 К, коли $\delta \approx 0,15$, а структура орторомбічна. При $\delta \approx 0,6$ в речовині зникає надпровідність і відбувається структурне перетворення $YBCO$ з орторомбічної форми в тетрагональну.

Значення температури надпровідного переходу (T_c) надпровідника $YBCO$ сильно залежить від властивостей і концентрації легуючих речовин оксиду металу [33]. Дослідження магнітних властивостей високотемпературних надпровідників ($YBCO$) є життєво важливими, оскільки вихровий рух контролює струмопровідну здатність зразка. Повідомлялося, що наявність купер-пар, яка є результатом магнітного легування, змінила властивості надпровідника з високим T_c , оскільки поведінка електронних пар чутлива до магнітних моментів домішок. Немагнітні домішки слабо впливають на надпровідні властивості, тоді як магнітні домішки різко впливають на надпровідний стан. Магнітні та немагнітні домішки мають протилежний вплив на надпровідність, опосередковану магнітом флуктуації.

Наномасштабні дефекти були введені у високотемпературні надпровідники, щоб сильно закріпити квантовані вихори як штучні центри закріплення [34]. Дадрас у своїй роботі дійшов висновку [35], що нанофаза заповнює межі зерен YBCO, що призводить до слабкості зв'язків між зернами, і в результаті покращується надпровідна критична щільність струму J_c , тоді як подальше збільшення значення легування зменшує температуру переходу T_c . Механізм впливу присутності магнітних моментів на поведінку електронів, що спарюються не з'ясований.

Надпровідні властивості плівки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) можуть бути значно покращені шляхом введення нанорозмірних дефектів. Раніше було запропоновано і описано нанесення хімічного розчину (CSD) на плівку YBCO, легуваної наноалмазом (ND) [36]. Про введення ND в YBCO (YBCO-ND) не повідомлялось до цього дослідження, яке показало потенціал ND для поліпшення транспортних властивостей YBCO. Подальша оптимізація процесу CSD YBCO-ND була виконана і, як результат, отримані хороші епітаксійні плівки та спостерігається значне поліпшення морфології та надпровідних властивостей плівок щодо чистого YBCO. Насправді плівки YBCO-ND, як правило, демонструють щільніші, гладкіші та більш з'єднані поверхні, хороша морфологія відповідає підвищеним надпровідним властивостям.

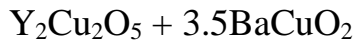
Одержання якісної кераміки і ідеальних по своїй структурі монокристалів купрату ітрію-барію ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) ускладнене внаслідок його перетектичного характеру кристалізації, активної взаємодії розчину-розплаву з матеріалом технологічного оснащення, недоліком кисню в рідкій фазі, кристалізацією побічних фаз та іншого [37]. Через це, класичні методи, за допомогою яких одержували $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ із рідкої фази чи твердофазний синтез, де в ролі вихідних речовин використовували прості оксиди ітрію, барію та купруму, показали себе досить таки малоефективними [38]. При цьому, якісь окремі реагенти через різні хімічні властивості, не встигають повністю прореагувати, внаслідок чого вони можуть бути присутніми в

купраті ітрію-барію у вигляді окремих включень. Зрозуміло, що це значно погіршує його надпровідні властивості, заради яких і синтезують речовину. Проблема трохи вирішилась при використанні у синтезі прекурсорів в вихідній шихті, таких як Y_2BaCuO_5 і $Y_2Cu_2O_5$. Це дозволило уникнути деяких проміжних реакцій і здійснити прямий синтез $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [39]. Також на швидкість реакції і механізм процесів кристалізації $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системах Y_2BaCuO_5 - $BaCuO_2$ - CuO , $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$ залежить від дисперсності зерен, які складають ці системи.

Зразок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ синтезується в повітрі шляхом твердої реакції [40]. Стехіометричну суміш $BaCO_3$, Y_2O_3 та CuO ретельно подрібнюють, прожарюють при $850\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 год, а потім попередньо спікають при $900\text{ }^\circ\text{C}$ та $925\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20 годин із проміжним помелом. Остаточний спечений порошок піддають палетизації та спікають при температурі $925\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20 годин на повітрі. Опісля, гранули відпалюють в потоці кисню при $650\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин і згодом при $450\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин. Перевіряється фазоутворення з порошковим дифрактометром, Rigaku (випромінювання $Cu\text{-}K\alpha$) при кімнатній температурі. Проводиться аналіз фазової чистоти та уточнення параметрів решітки. Виконано вимірювання опору, намагніченості та теплоємності застосовуючи величину поля до 12 Тесла за допомогою системи вимірювання фізичних властивостей *Quantum Designed PPMS-14Tesla*.

У роботі Каланда [1] досліджувався пошук оптимального складу зразків, які б забезпечували одержання максимального розміру текстурованих макрозерен $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і кристалітів в них, який проводився з використанням попередньо отриманих результатів стосовно фазового складу, а також аналізу мікроструктури шліфів таблетки після її синтезу в інтервалі температур $1270 < T_{\text{син}} < 1320\text{ K}$. Для вивчення кінетики і механізму кристалізації $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з врахуванням величини нормованої площі текстурованих макрозерен і середньої прощі кристалітів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ були обрані три системи складів:





з врахуванням розмірів зерен прекурсорів Y_2BaCuO_5 і $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($d_{cp} \sim 10$ мкм, $d_{cp} \sim 1$ мм).

При аналізі швидкості росту купрату ітрію-барію в системах, які були перелічені вище, в яких розмір зерен твердих фаз Y_2BaCuO_5 і $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ відповідав $d_{cp} \sim 10$ мкм, було встановлено, що найбільша швидкість росту $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ має місце у $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 0.6\text{CuO}$. Описано і пояснено це було двома потоками кристалоутворюючої речовини ітрію від зерен $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ і Y_2BaCuO_5 до поверхні кристала який росте $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ і хімічної гомогенізації реагентів.

При збільшенні розміру зерен в системах твердих фази Y_2BaCuO_5 і $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ до $d_{cp} \sim 1$ мм, найбільша швидкість росту $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ спостерігалась у системі $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2.3\text{CuO}$, так як лімітуючою стадією швидкості росту $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ вважається взаємна дифузія реагентів через шар твердої фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, тоді як для систем $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 0.6\text{CuO}$ і $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 3.5\text{BaCuO}_2$ взаємна дифузія проходить через шари твердих фаз $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Рідина і $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /Рідина відповідно.

2. Експериментальна частина

Щоб отримати ВТНП, складні оксиди і ферити з діелектричними властивостями досить часто використовують метод керамічного синтезу.

Технологія твердофазного методу полягала у ретельному механічному перемішування вихідних речовин і відпалюванні з багаторазовим проміжним перетиранням та пресуванням. Для одержання матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідні, як правило, високі температури і тривала термічна обробка для усунення небажаних домішок карбонатів. Недоліками керамічного синтезу є необхідність прожарювання зразків при високих температурах і тривалому часу механічної обробки з великою кількістю проміжних перетирань. Разом з тим, керамічний метод характеризується простотою та універсальністю.

Метою було отримати наступні системи:

- $\text{LiLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: Li_2CO_3 , CuO , La_2O_3);
- $\text{NaLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: NaHCO_3 , CuO , La_2O_3);
- $\text{KLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: KNO_3 , CuO , La_2O_3);
- $\text{RbLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: RbNO_3 , CuO , La_2O_3);
- $\text{CsLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: Cs_2CO_3 , CuO , La_2O_3);
- $\text{LiLa}_2\text{Ni}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: Li_2CO_3 , NiO , La_2O_3);
- $\text{NaLa}_2\text{Ni}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: NaHCO_3 , NiO , La_2O_3);
- $\text{KLa}_2\text{Ni}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: KNO_3 , NiO , La_2O_3);
- $\text{RbLa}_2\text{Ni}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: RbNO_3 , NiO , La_2O_3);
- $\text{CsLa}_2\text{Ni}_3\text{O}_7$ (вихідні сполуки: Cs_2CO_3 , NiO , La_2O_3).

2.1. Керамічний метод синтезу.

У своєму технічному виконанні твердофазний метод є простий та універсальний. Головною умовою синтезу є ретельне перетирання компонентів та прожарювання вихідних речовин при заданих умовах (температура, тривалість відпалу, атмосфера) для формування складнооксидних композицій. Для протікання реакції між двома та більше твердими фазами необхідна певна рухливість її структурних елементів, а

також можливо більша поверхня дотику їх частинок. Саме тому для протікання твердофазних реакцій треба створити велику реакційну поверхню: ретельно подрібнюючи та перемішуючи порошки, та пресуючи їх у таблетки. Для покращення контактів між зернами під час синтезу, зразки було декілька раз перетерто в агатовій ступці, та сформовано у таблетки.

При синтезі зразків було враховано термічну поведінку вихідних сполук. Оксиди лантану і міді (всі кваліфікації ч.д.а.) було попередньо прожарено при температурі 800°C. Літературні данні термічної поведінки вихідних сполук наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Данні термічної поведінки вихідних сполук

Сполука	Температура плавлення	Температура розкладу	Температура кипіння	Література
Li_2CO_3	1005 К	1073-1543 К	-	[44]
Li_2O	1973 К	-	2644 К	[41,42]
NaHCO_3	1124 К	323 К	-	[45]
Na_2O	1193 К		2223 К	[41,42]
KNO_3	607 К	673 К	-	[45]
K_2O	973 К	-	1824 К	[41,42]
RbNO_3	586 К	-	-	[45]
Rb_2O	913 К	-	1771 К	[41,42]
Cs_2CO_3	1066 К	-	-	[43]
Cs_2O	773 К	-	1418 К	[41,42]
La_2O_3	-	-	3310 К	[41]
NiO	-	-	870 К	[41]
CuO	1335 К (з розкладом)	1335 К	-	[42]

Зразки в системах $M_1 - La - Cu - O$ та $M_1 - La - Ni - O$ ($M_1 = Li, Na, K, Rb, Cs$) було отримано твердофазним методом із відповідних солей лужних металів, оксиду купруму/нікелю та оксиду лантану. Технологія даного методу полягала у ретельному механічному перемішування вихідних речовин і відпалюванні з багаторазовим проміжним перетиранням та пресуванням. Після загальної витримки зразків впродовж 15 годин при температурі 800°C (до зникнення коливань груп OH^- і CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах) зразки досліджувались рентгенографічно на фазовий склад і резистивні властивості.

2.2. Фізико-хімічні методи дослідження зразків

2.2.1 ІЧ-спектроскопічні дослідження.

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу в області $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ записували на спектрофотометрі Perkin Elmer Spectrum BXFT-IR Spectrophotometer в таблетованій суміші з KBr в інтервалі частот $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, використовуючи методику пресування таблеток з KBr . Похибка в вимірі частот коливання складала $\pm 2\text{ см}^{-1}$.

2.2.2 Рентгенівська порошкова дифракція.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах Shimadzu Lab XRD-6000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154178\text{ нм}$, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ зразки у вигляді порошків), ДРОН-3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154178\text{ нм}$, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 74^\circ$ з Ni фільтром зразки у вигляді таблеток діаметру $\sim 10\text{ мм}$, а також у вигляді порошків). При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

2.2.3 Вимірювання питомого електричного опору.

Величину питомого електричного опору вимірювали стандартним чотирьох контактним методом у діапазоні температур від 300 до -78 К. Швидкість охолодження складала 1 К/хв.

Питомий електричний опір зразків, які мали форму таблеток діаметром $d = 15$ мм та товщину 2,0 – 2,5 мм, вимірювався чотирьох-контактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300 – 78 К. Схема вимірювальної комірки приладу Pillar-1UM представлено на рис. 2.9.

Вона являє собою сталеву штангу (5) довжиною 1 м, на кінці якої знаходиться бронзовий корпус (3) з отвором. Для проведення досліджень таблетку (6) закріплюють у тefлоновому (ізоляційному) кільці (2), поміщують на лінійно розташовані платинові контакти-зонди (4) та затискають з допомогою мідного гвинта (1).

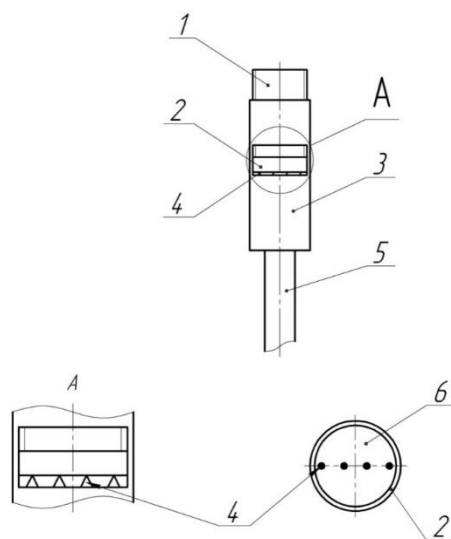


Рис. 2.1. Схема вимірювальної комірки приладу Pillar-1UM:

1 – мідний гвинт; 2 – тefлонове кільце; 3 – бронзовий корпус; 4 – платинові контакти; 5 – сталева штанга; 6 – таблетка.

Основні технічні характеристики обох вимірювальних комірок наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Основні технічні характеристики приладу Pillar-1UM.

Назва параметру	Pillar-1UM
Фізична величина, що реєструється	Питомий опір ρ , Ом·см
Діапазон вимірювання R (ρ), Ом (Ом·см)	$10^{-4} - 1,8 \cdot 10^3$
Похибка вимірювання R (ρ), %	$\pm 2,5$
Діапазон вимірювання температури, K	78 – 373
Похибка вимірювання температури, K	$\pm 0,2$

3. Результати та їх обговорення

3.1. Зміна кольору зразків в залежності від часу відпалу.

Після першої термічної обробки більшість зразків стали ближчими до темно-сірого кольору, система Li-La-Cu-O набула чорного кольору, проте не була однофазною, система Li-La-Ni-O почала непередбачувано набувати коричневого кольору. Після другого відпалу системи все ще не були гомогенними, проте для доведення цього необхідно було скористатись цифровим мікроскопом CP-MS400 (рисунок 3.1).

Після третього відпалу системи набули чорного кольору, окрім сполук з натрієм (залишились сірими) та Li-La-Ni-O, яка так і лишилась коричневою. Бажані сполуки все ще не були гомогенними (рисунок 3.2)

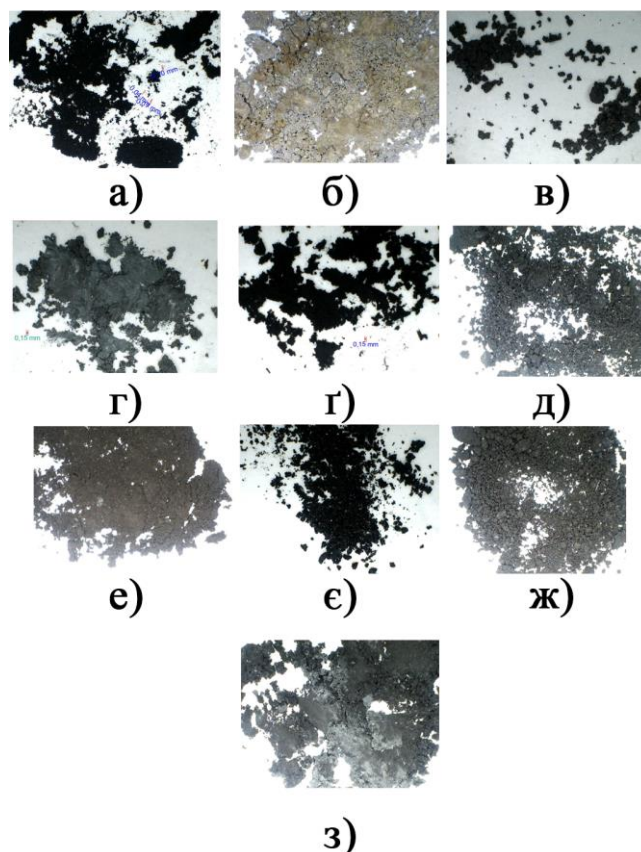


Рис. 3.1. Зображення отриманих зразків після витримки шести годин при температурі відпалу 800 °C: а – система Li-La-Cu-O; б - система Na-La-Cu-O; в - система K-La-Cu-O; г - система Rb-La-Cu-O; г - система Cs-La-Cu-O; д - система Li-Ni-Cu-O; е – система Na-Ni-Cu-O; е - система K-Ni-Cu-O; ж - система Rb-Ni-Cu-O; з - система Cs-Ni-Cu-O.

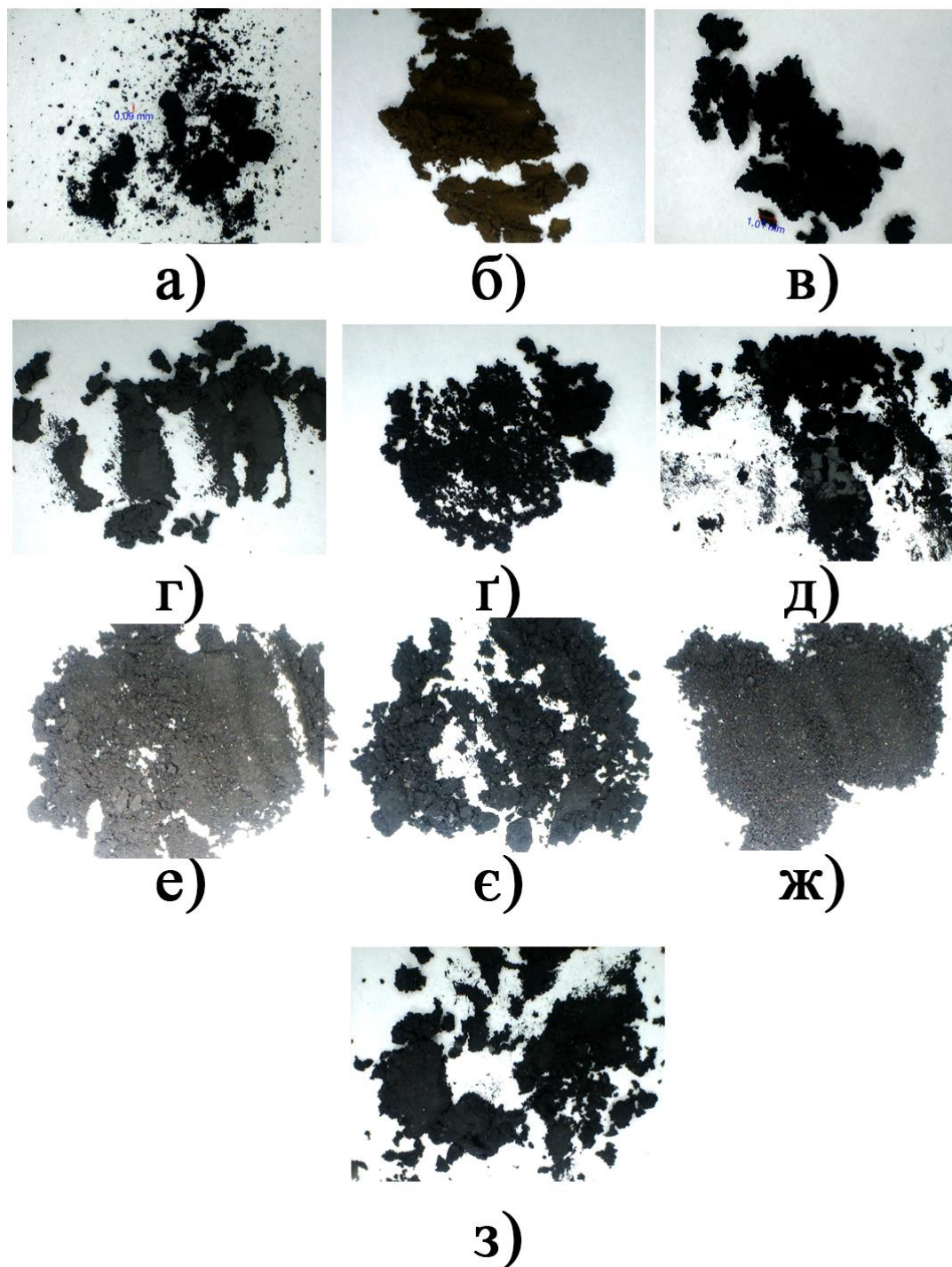


Рис. 3.2. Зображення отриманих зразків після витримки дев'яти годин при температурі відпалу 800 °C: а – система Li-La-Cu-O; б - система Na-La-Cu-O; в - система K-La-Cu-O; г - система Rb-La-Cu-O; г - система Cs-La-Cu-O; д - система Li-Ni-Cu-O; е – система Na-Ni-Cu-O; є - система K-Ni-Cu-O; ж - система Rb-Ni-Cu-O; з - система Cs-Ni-Cu-O.

3.2. ІЧ-спектри.

За допомогою ІЧ-спектроскопії контролювалась повнота видалення вуглекислого газу та води. Відомо, що оксид лантану дуже легко поглинає їх з повітря. На рисунках 3.3–3.12 зображено зміни в ІЧ-спектрах в залежності від часу випікання зразків (6 та 12 годин за температури 800 °С). Порівнюючи ці рисунки можна сказати, що видалення летких компонентів в більшості випадків закінчується після 12 годин прожарювання. Лише в системі Li-La-Ni-O (рис. 3.8) процес видалення летких компонентів не пройшов до кінця лишилися, що, можливо, пояснює і коричневий колір зразку.

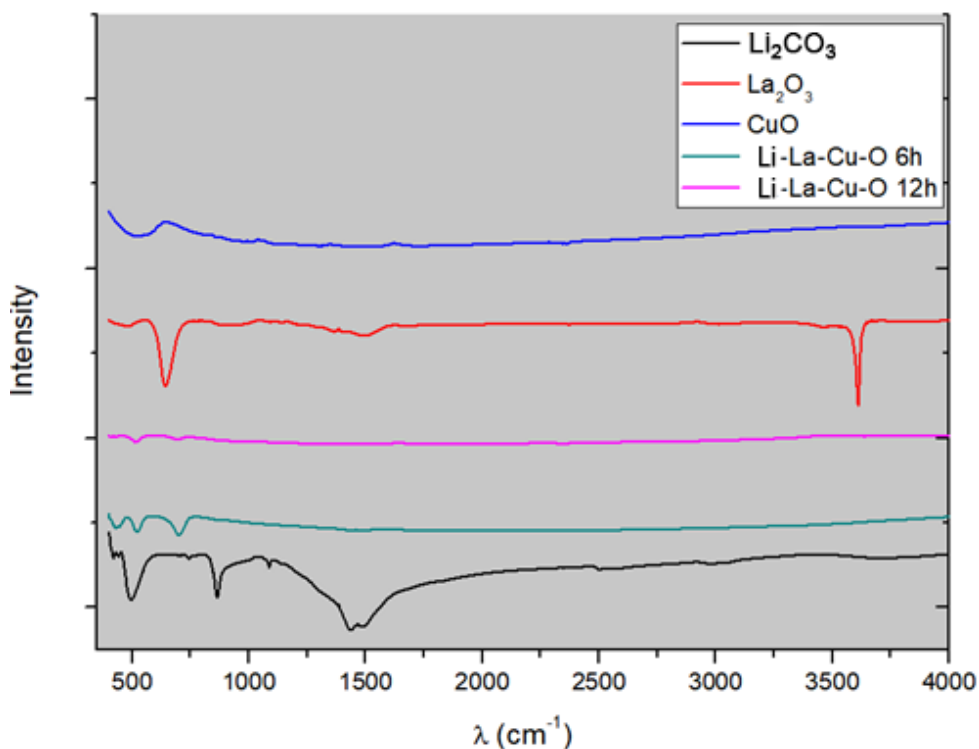


Рис. 3.3: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Li-La-Cu-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

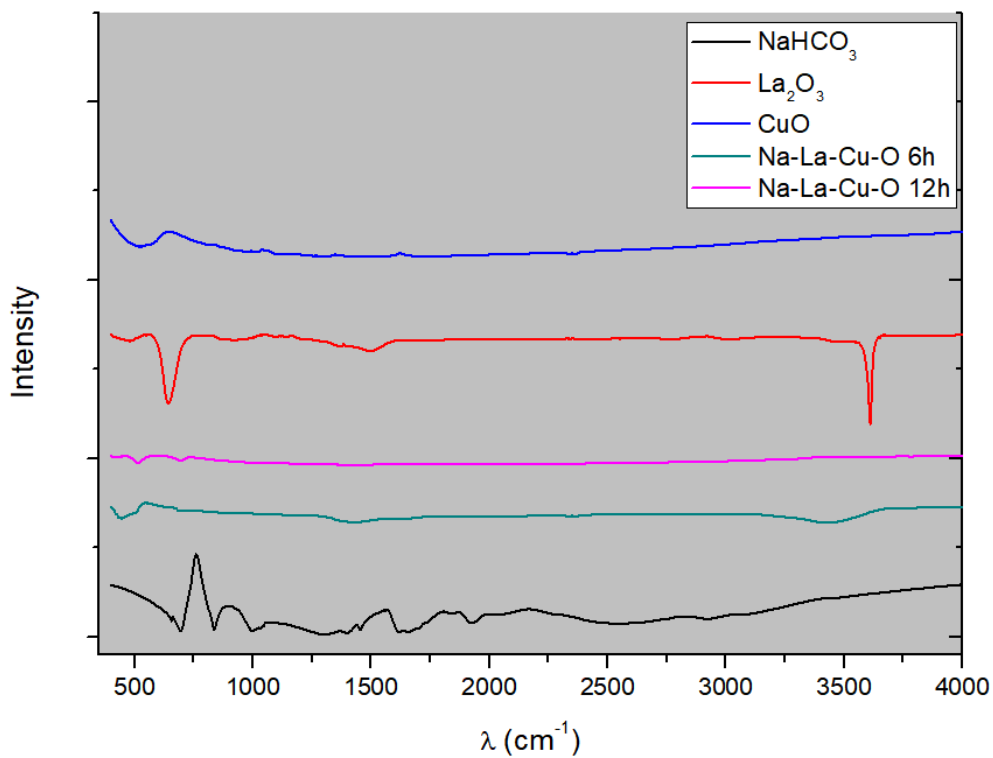


Рис. 3.4: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Na-La-Cu-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

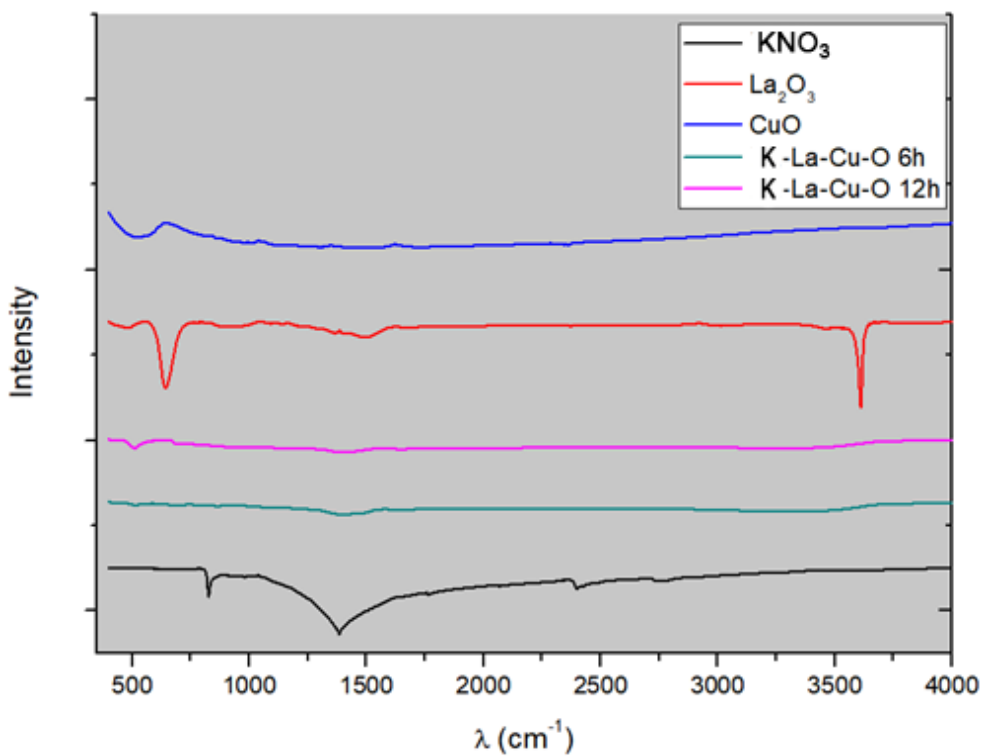


Рис. 3.5: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи K-La-Cu-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

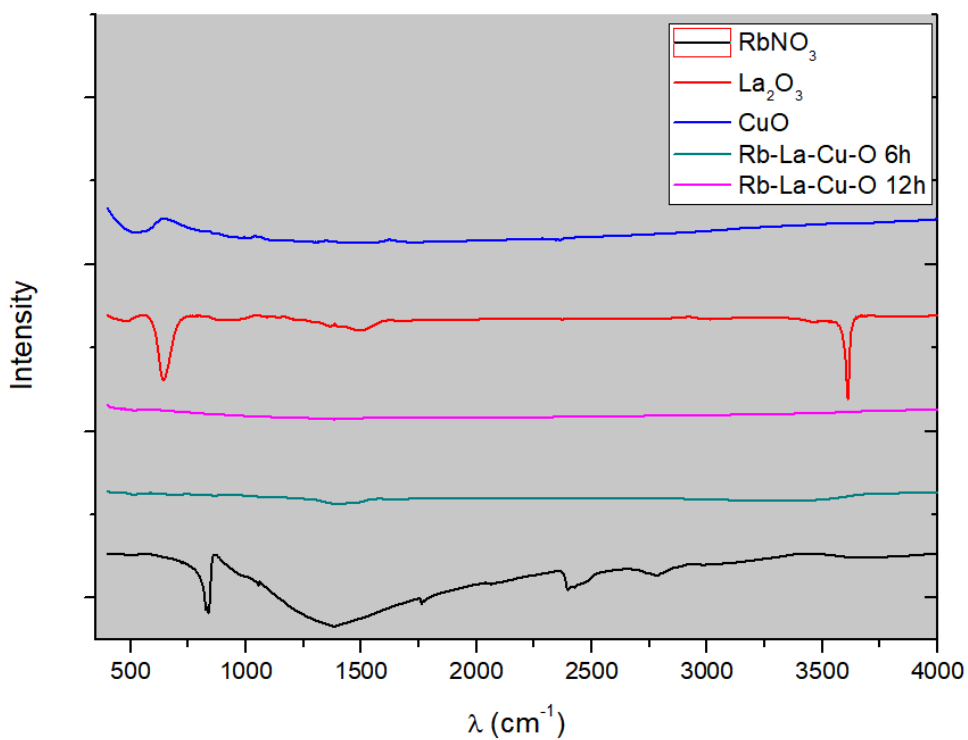


Рис. 3.6: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Rb-La-Cu-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

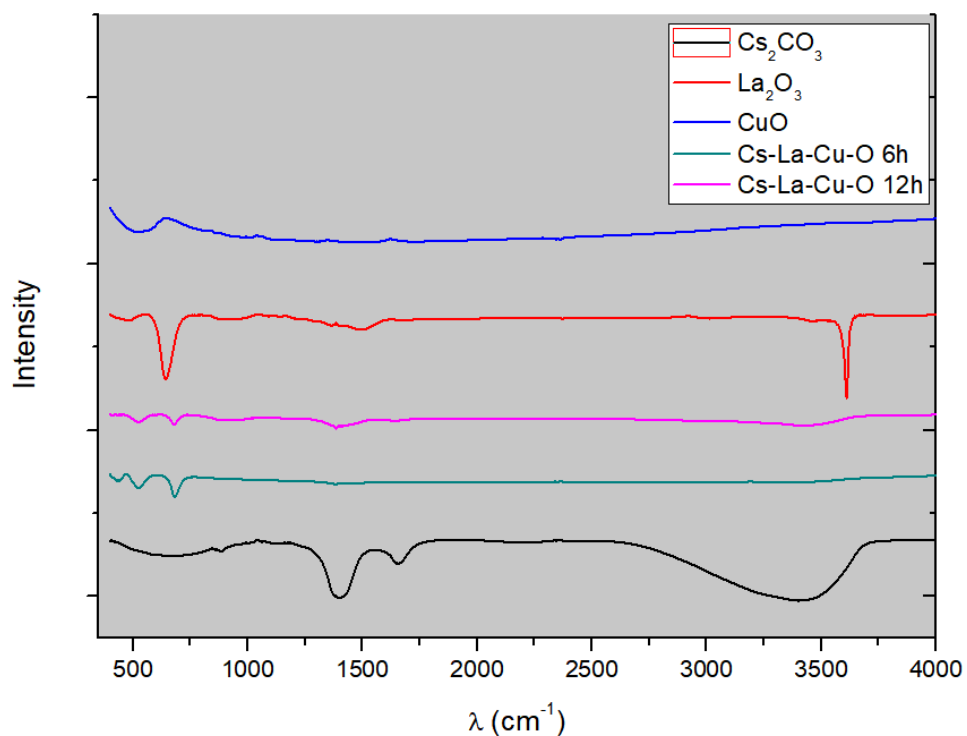


Рис. 3.7: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Cs-La-Cu-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

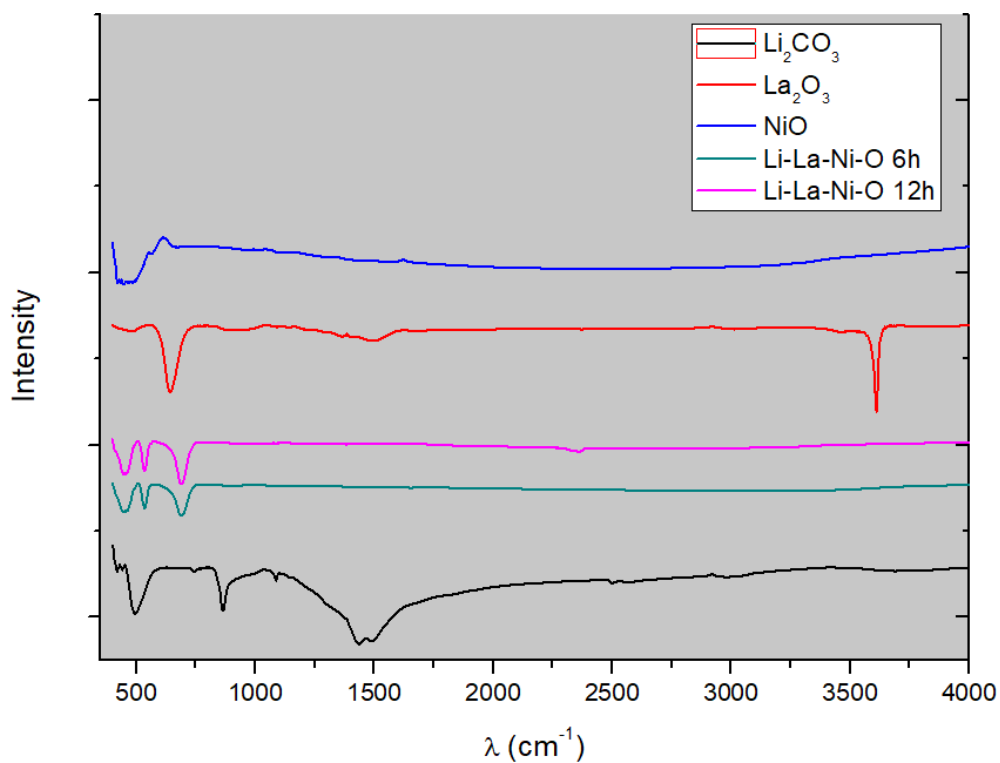


Рис. 3.8: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Li-La-Ni-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

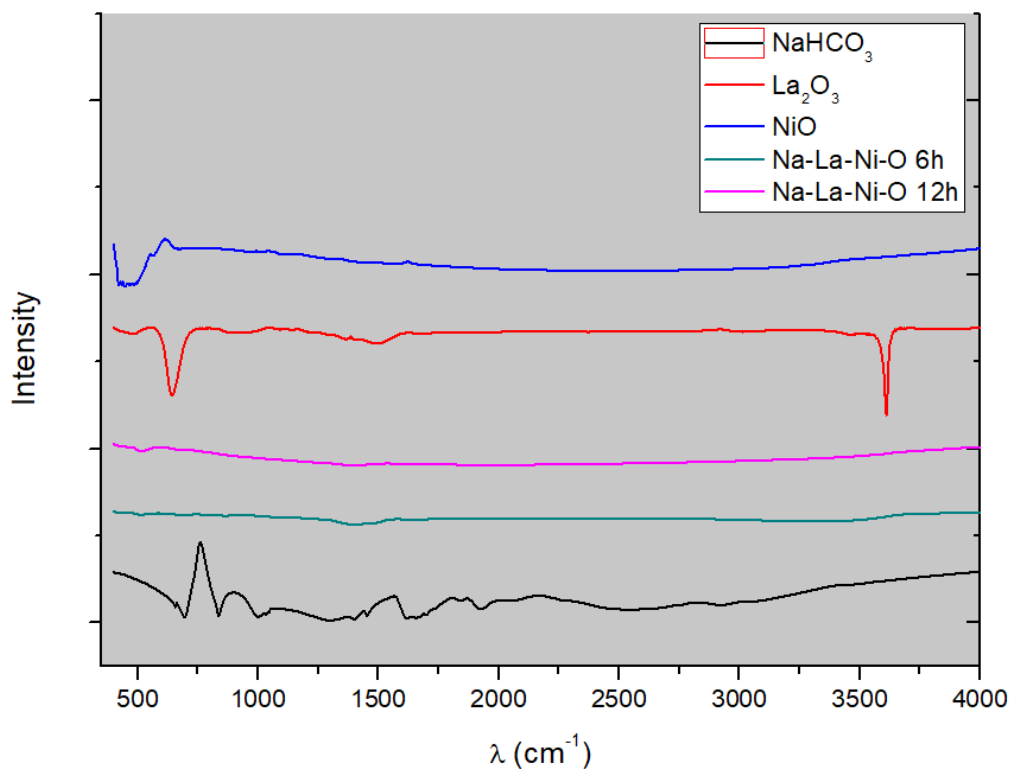


Рис. 3.9: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Na-La-Ni-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

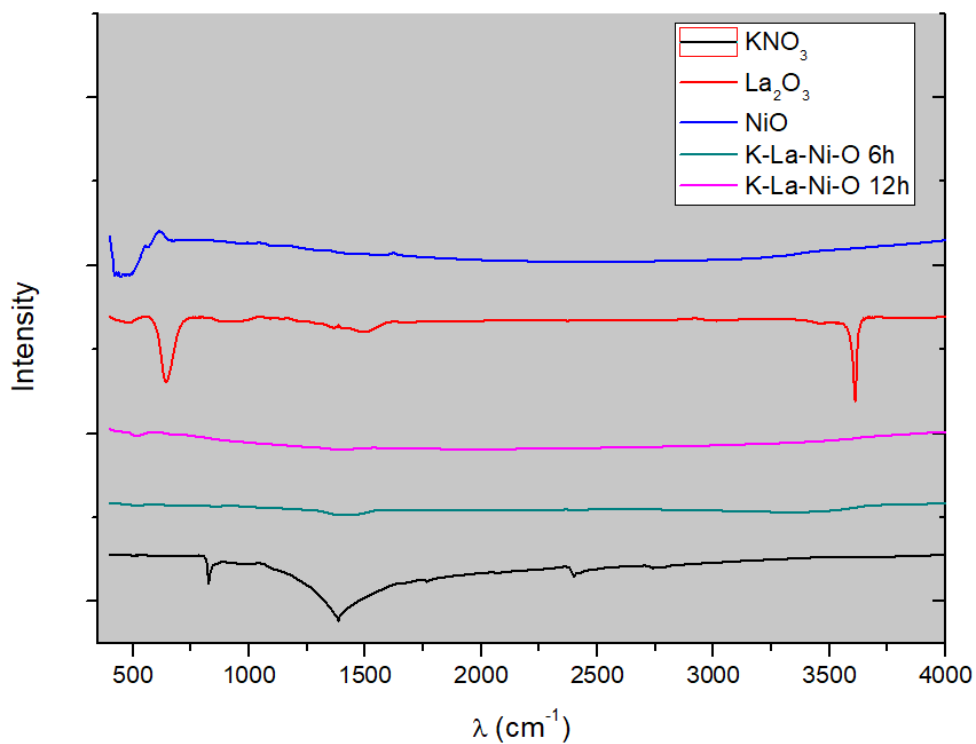


Рис. 3.10: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи K-La-Ni-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

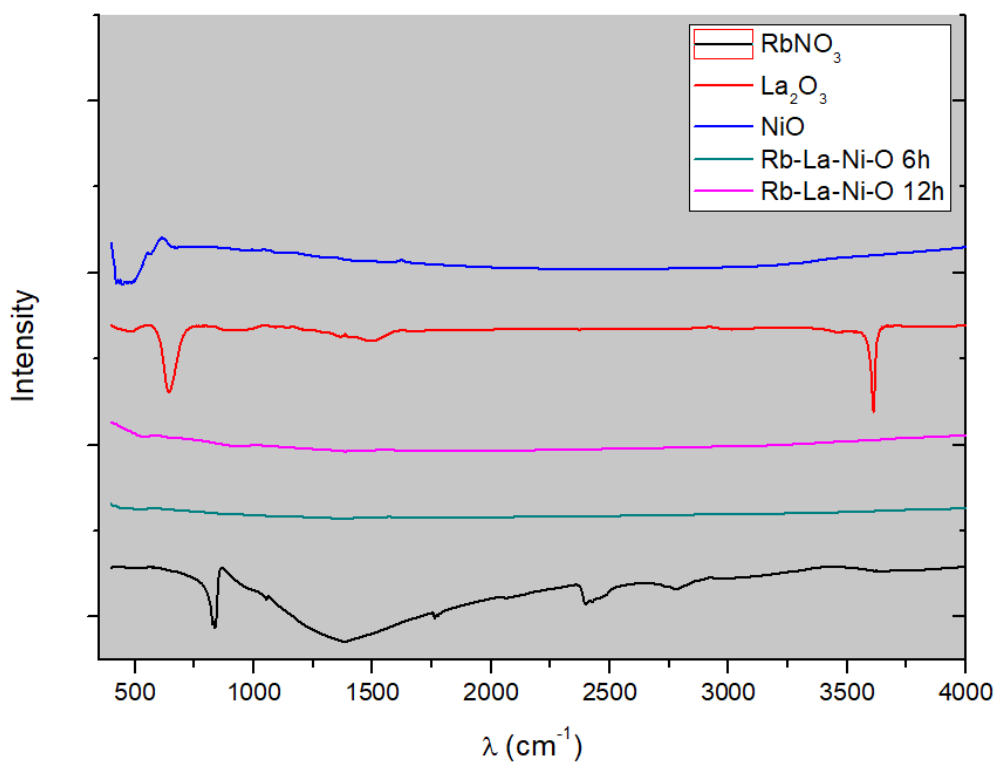


Рис. 3.11: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Rb-La-Ni-O через 6 та 12 годин після спікання за температури 800 °С.

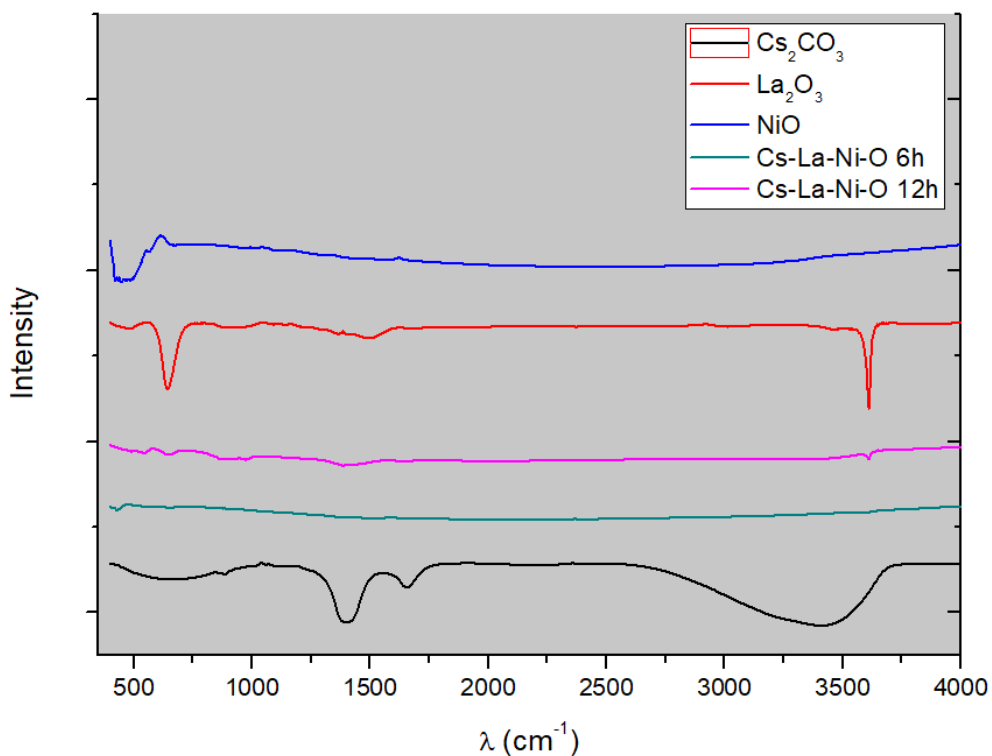


Рис. 3.12: ІЧ-спектри вихідних сполук та отриманої системи Cs-La-Ni-O через 6 та 12 годин після спікання за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Рентгенівські дифракції

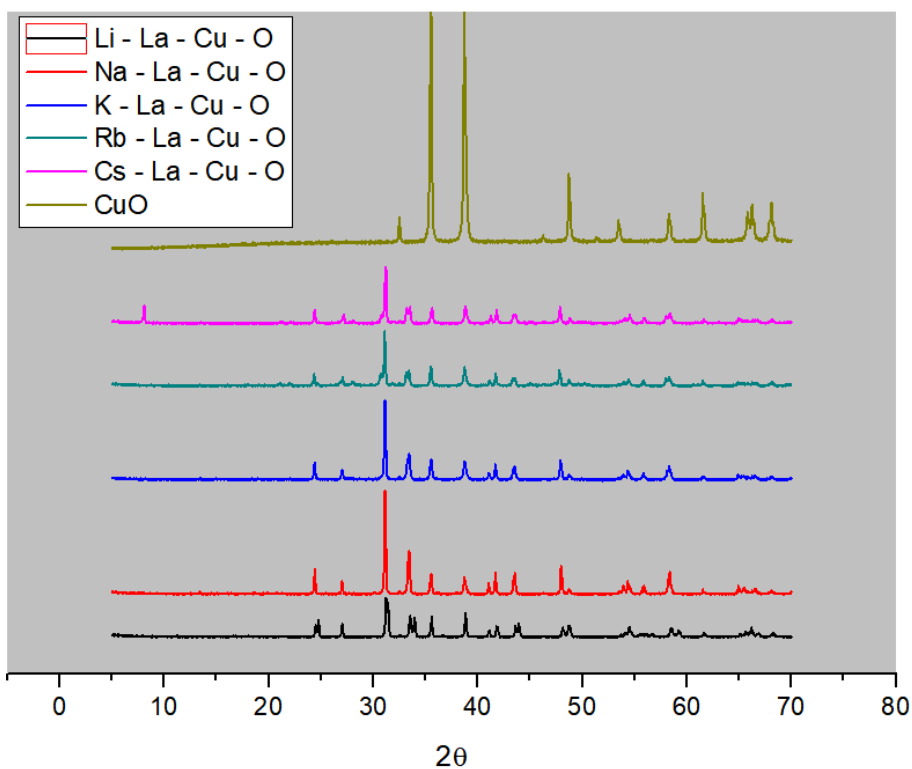


Рис. 3.13: Рентгенодифракційної картини системи $M\text{-La-Cu-O}$ (де $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) та вихідної речовини CuO .

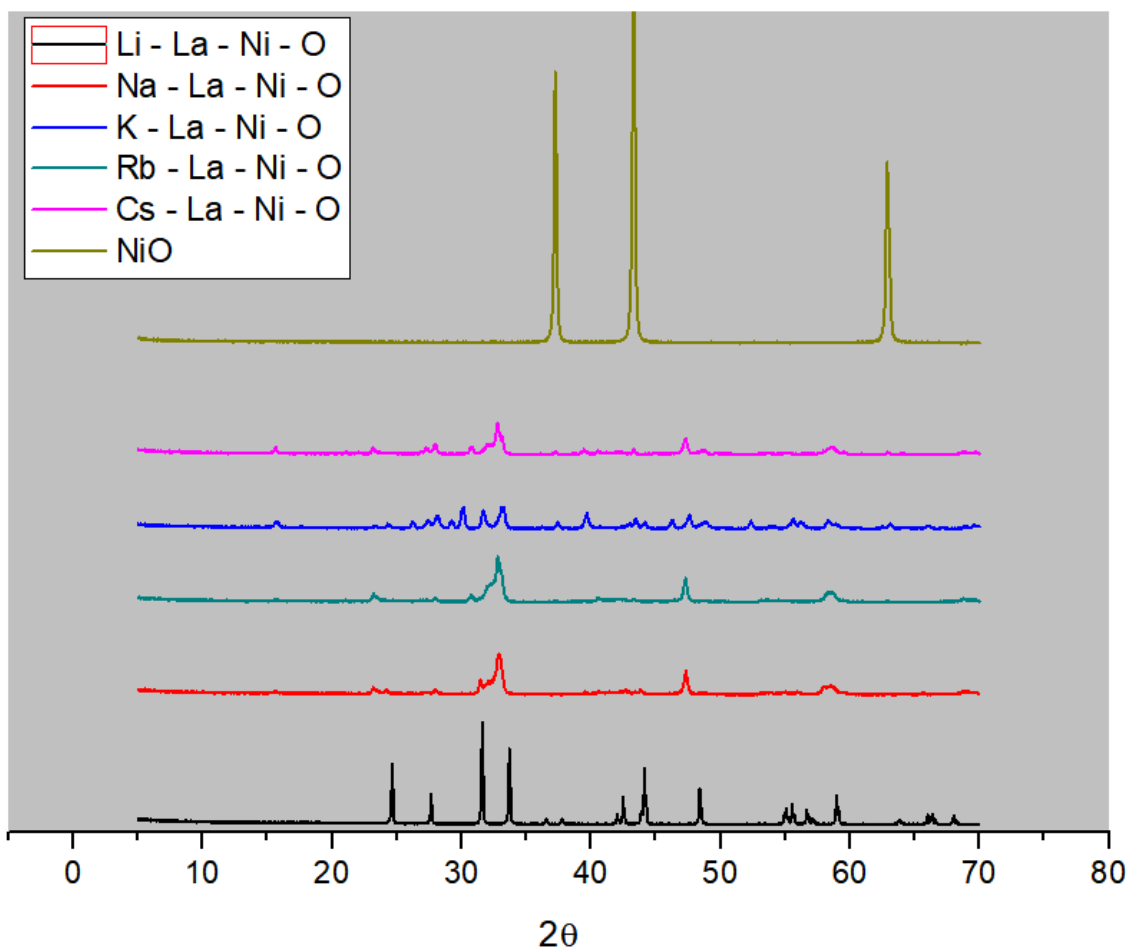


Рис. 3.14: Рентгенодифракційної картини системи $M\text{-La-Ni-O}$ (де $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) та вихідної речовини NiO .

Підсумовуючи результати рентгенофазового аналізу бачимо, що в системі $M\text{-La-Cu-O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (рис. 3.13), після 15 годин прожарювання немає вихідних речовин, а дифрактограма утвореної фаз подібна до дифрактограми La_{123} , але для підтвердження цього треба додаткові дослідження. У системі $M\text{-La-Ni-O}$ (де $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (рис. 3.14), після 15-годинної термічної обробки при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігаються рефлекси вихідних оксидів (в основному NiO). В основному склад системи є суміш LaNiO_3 і La_2NiO_4 . Вважаємо, що в подальшому необхідно дослідити цю систему при прожарюванні за більш високих температур.

3.4. Резистивні властивості зразків у системах $M'-La-M''-O$, де $M' = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M'' = Cu, Ni$.

3.4.1. Системи на основі купруму: $M'-La-Cu-O$ ($M' = Li, Na, K, Rb, Cs$).

Таблиця 3.1 Початкова і кінцева провідність в системі $M_1 - La - Cu - O$ ($M_1 = Li, Na, K, Rb, Cs$)

Система	Провідність початкова (Ом*см)	Провідність кінцева (Ом*см)
Li-La-Cu-O	0.59 (289 K)	9.54 (79 K)
Na-La-Cu-O	0.328 (285 K)	0.333 (78 K)
K-La-Cu-O	69.98 (293 K)	845.2 (77 K)
Rb-La-Cu-O	96.55 (285 K)	-
Cs-La-Cu-O	0.0001 (291 K)	0.035 (86 K)

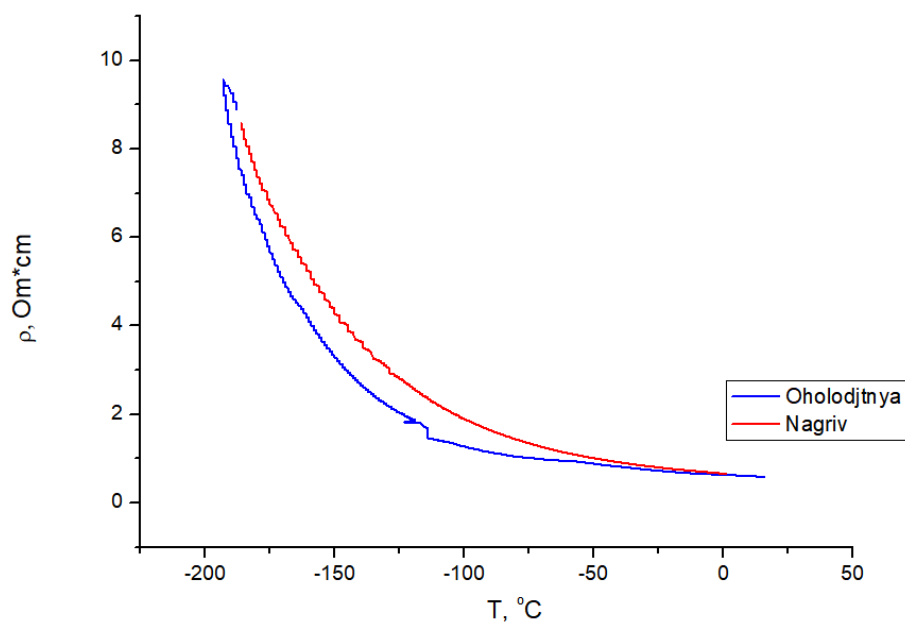


Рис. 3.15: Графік залежності питомого опору від температури у системі $Li-La-Cu-O$.

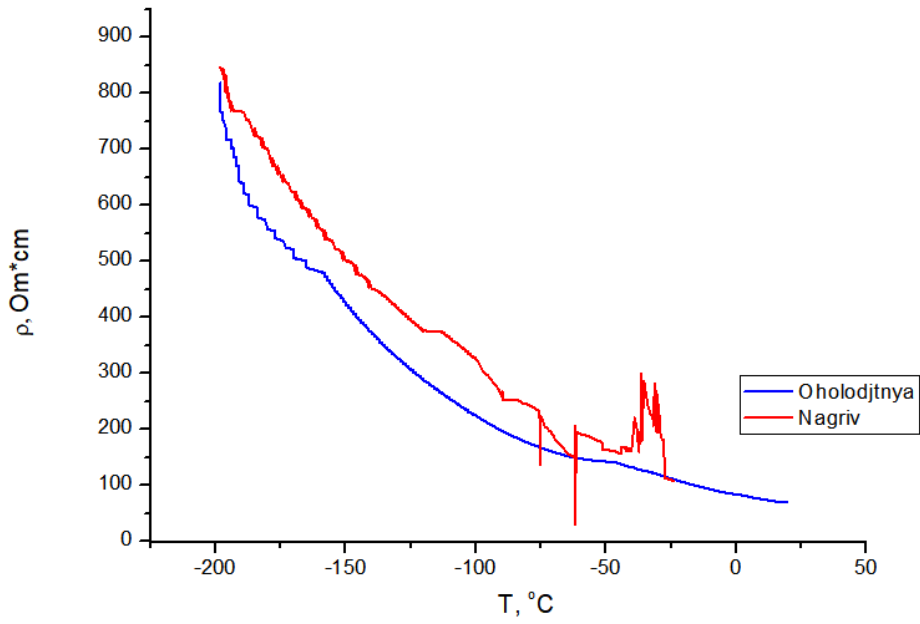


Рис. 3.16: Графік залежності питомого опору від температури у системі K-La-Cu-O.

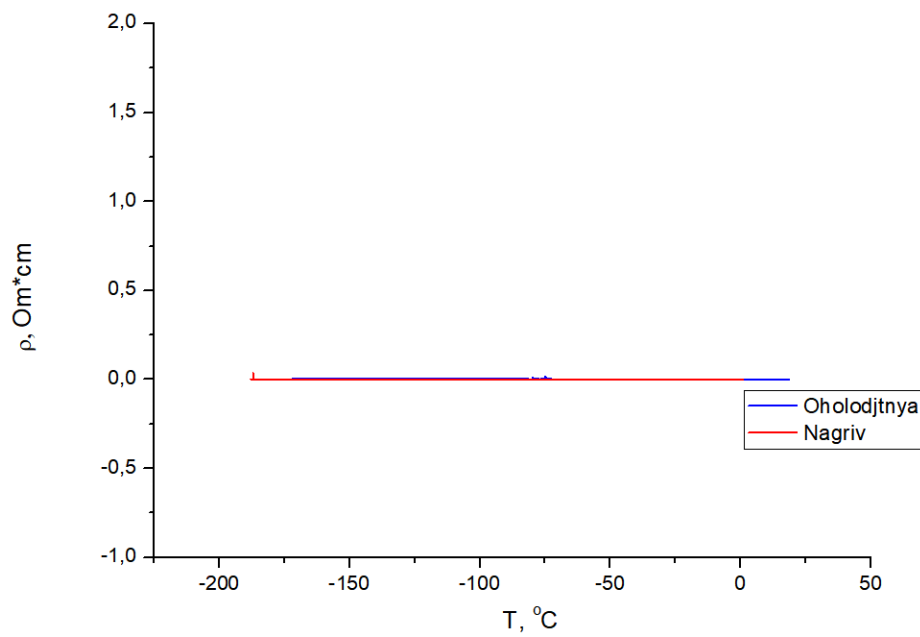


Рис. 3.17: Графік залежності питомого опору від температури у системі Cs-La-Cu-O.

3.4.2. Системи на основі нікелю: $M'-La-Ni-O$ ($M' = Li, Na, K, Rb, Cs$)

Дослідження резистивних властивостей системи $M_1 - La - Ni - O$ ($M_1 = Li, Na, K, Rb, Cs$) показали (таблиця 3.2), що зразки $Li-La-Ni-O$ є діелектриками. Металеву провідність зафіксовано для систем $Na-La-Ni-O$ і $Cs-La-Ni-O$. Напівпровідникову поведінку проявляють системи $K-La-Ni-O$ і $Rb-La-Ni-O$.

Таблиця 3.2. Початкова і кінцева провідність в системі $M_1 - La - Ni - O$ ($M_1 = Li, Na, K, Rb, Cs$).

Система	Провідність за поч. темп. (Ом*см)	Провідність за кінц. темп. (Ом*см)
Li-La-Ni-O	Діелектрик	
Na-La-Ni-O	8.6025 (294K)	9.219 (78K)
K-La-Ni-O	0.007 (293K)	0.631 (103K)
Rb-La-Ni-O	0.87 (285K)	19.84 (77K)
Cs-La-Ni-O	2.54 (285K)	2.4 (77K)

Типова залежність питомого опору для високопровідних та напівпровідникових сполук наведена на рис.. на прикладі систем $Na-La-Ni-O$ (металевий тип провідності) та $K-La-Ni-O$ (напівпровідниковий тип провідності).

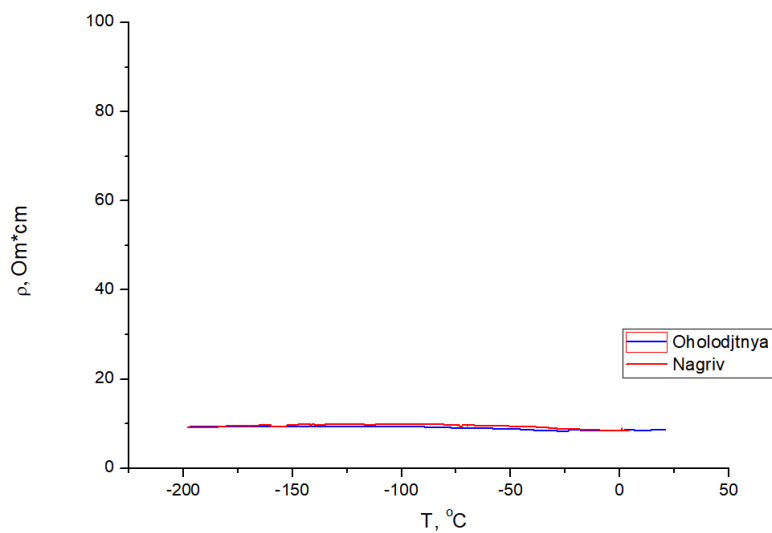


Рис. 3.18: Графік залежності питомого опору від температури у системі Na-La-Ni-O.

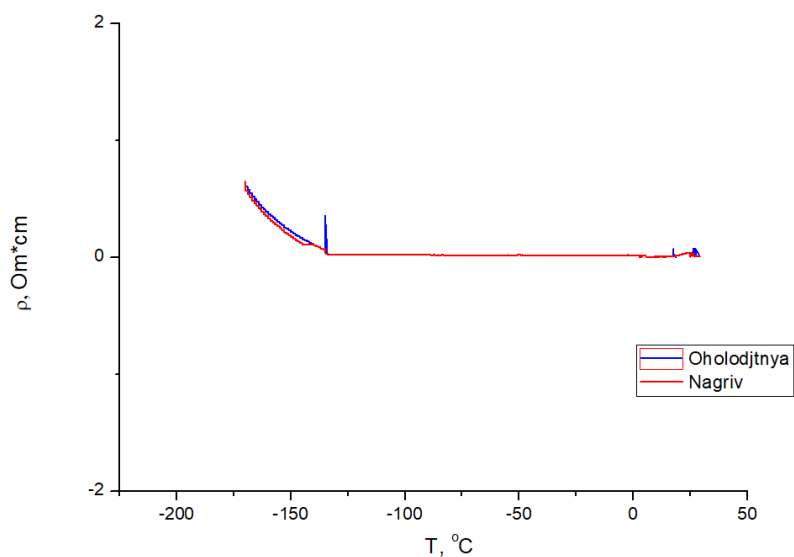


Рис. 3.19: Графік залежності питомого опору від температури у системі K-La-Ni-O.

4. Висновки

1. Було досліджено утворення сполук в системах $M'-La-M''-O$, де $M' = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M'' = Cu, Ni$ з метою синтезу сполук типу $M'La_2M''_3O_7$ шляхом 12 та 15-годинної термічної обробки при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Показано, що в системі $M-La-Cu-O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) утворюється найімовірніше одна сполука із структурою $La123$.

3. В системі $M-La-Ni-O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) утворюється суміш компонентів на основі $LaNiO_3$ і La_2NiO_4 .

4. Вивчення резистивних властивостей систем показало, що більшість зразків (системи $M'-La-Cu-O$ ($M' = Li, Na, K, Rb, Cs$) та $M'-La-Ni-O$ ($M' = Na, K, Rb, Cs$)) мають металічний характер провідності, що свідчить про можливість використання їх як компонентів мікроелектроніки та катодних матеріалів.

Величини іонних радіусів за Шенноном [46]

Йон	Е.К.	К.Ч.	Е.Й.Р.		Йон	Е.К.	К.Ч.	Е.Й.Р.
Li ⁺	1s ²	IV	0.59		La ⁺³	4d ¹⁰	VI	1.061
		VI	0.74				VII	1.46
Na ⁺	2p ⁶	IV	0.99				VIII	1.51
		V	1.00				IX	1.55
		VI	1.02				X	1.59
		VII	1.13				XII	1.60
		VIII	1.16		Cu ⁺¹	3d ¹⁰	II	0.46
		IX	1.32				VI	
K ⁺	3p ⁶	VI	1.38		Cu ⁺²	3d ⁹	IV	0.62
		VII	1.46				V	0.65
		VIII	1.51				VI	0.73
		IX	1.55		Ni ⁺²	3d ⁶	VI	0.70
		X	1.59		Ni ⁺³	3d ⁷	VI LS	0.56
		XII	1.60				VI HS	0.60
Rb ⁺	4p ⁶	VI	1.49		O ⁻²	2p ⁶	II	1.35
		VII	1.56				III	1.36
		VIII	1.60				IV	1.38
		XII	1.73				VI	1.40
Cs ⁺	5p ⁶	VI	1.70				VIII	1.42
		IX	1.78					
		X	1.81					
		XII	1.88					

Е.К. - Електронна конфігурація.

LS- низькоспіновий стан.

К.Ч. - Координаційне число.

HS- високоспіновий стан.

Е.Й.Р - Ефективний йонний радіус.

Список літературних джерел

1. Bednorz, J. G. & Müller, K. A. Z. // *Phys.* -1986. - В64. - С.189–193.
2. Pietronero, Luciano; Boeri, Lilia; Cappelluti, Emmanuele; Ortenzi, Luciano, Conventional/unconventional superconductivity in high-pressure hydrides and beyond: insights from theory and perspectives // *Quantum Studies: Mathematics and Foundations* – 2017. – 1. - P.1–17.
3. Hestermann, K., & Hoppe, R., Die Kristallstruktur von KCuO_2 , RbCuO_2 und CsCuO_2 . // *Zeitschrift Fr Anorganische Und Allgemeine Chemie.* – 1969. - #367(5-6). -P.249–260.
4. Costa, G. A., & Kaiser, E., Structural and thermal properties of the alkaline cuprate KCuO_2 . // *Thermochimica Acta.* – 1995. - #269, P.591–598.
5. T. A. Hewston and B. L. Chamberland. // *J. Phys. Chem. Solids* – 1987. - №48 – P.97.
6. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough: *Mater. Res. Bull.* – 1980. – 15. – P.783.
7. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki: *Solid State Ionics.* – 1998. – 106. – P.45.
8. R. Berger: *J. Less-Common Met.* – 1991. – 169. – P.33.
9. ONO, Y., Structural Analysis of NaCuO_2 Cathode at Various Charged/Discharged Stages and Its Reaction Mechanism // *Electrochemistry* – 2018. – 86(6). – P.309-314.
10. Muiva, C., Lepodise, L. M., Bosigo, R., & Juma, A., Structural analysis and temperature dependent conductivity of $\text{La}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ shrimp-like nanostructures synthesised via wet chemical precipitation. // *Materials Characterization.* – 2020. - 110707.
11. Y. Ren, R. Yamaguchi, T. Uchiyam., The Effect of Cation Mixing in LiNiO_2 toward the Oxygen Evolution Reaction // *ChemElectroChem.* – 2020. – 7. – P. 1-8.
12. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, J. // *Electrochem. Soc.* – 1993. - 140. – P. 1862.

13. Q. Miao, G. Xiong, X. Li, W. Chu, S. Sheng, W. Cui, and X. Guo // *Cuihua Xuebao* – 1996. - 17. - P.371.
14. Z. Zhao, X. Yang, and Y. Wu // *Appl. Catal. B* – 1996. - №8. – P.281.
15. Guobao Li, Jianqing Yang, Yongxin Fan, Shujian Tian, Chaogui Zheng, Phase Equilibria of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Li}_2\text{O}$ at 700, 800 and 900 °C // *Journal of solid state chemistry*. – 1998. - 141. – P.457-461.
16. Davies, A., Tilley, R. New layer structures in the La–Cu–O system // *Nature*. - 1987. - №326. – C.859–861.
17. Bednorz, J. G. & Müller, K. A. Z. // *Phys.* -1986. - B64. - C.189–193.
18. Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L. & Huang, Z. J. // *Science* – 1987. – №235. – C.567–569.
19. Jayaraman, K. S. // *Nature* – 1987. – №326. – C.237.
20. Elliot Snider, Nathan Dasenbrock-Gammon, Raymond McBride, Mathew Debessai, Hiranya Vindana, Kevin Vencatasamy, Keith V. Lawler, Ashkan Salamat, Ranga P. Dias., Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride // *Nature*. — 2020. — oct14. T.586. — P. 373–377
21. Hur, S. G.; Park, D. H.; Hwang, S. J.; Kim, S. J.; Lee, J. H.; Lee, S. Y. // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – №21694. – P.109.
22. Read, M. S. D.; Islam, M. S.; King, F.; Hancock, F. E. // *J. Phys. Chem. B* – 1999. – №1558 – P. 103.
23. Cabrero, J.; Calzado, C. J.; Maynau, D.; Caballol, R.; Malrieu, J.P. // *J. Phys. Chem. A* – 2002 - №8416. -P.106.
24. Zhu, J.; Yang, X.; Xu, X.; Wei, K. // *J. Phys. Chem C* – 2007. - №1487. - P.111.
25. Masato, M.; Ken-ichi, O.; Kazuhiro, I.; Keita, I. // *J. Catal.* – 2006. - №58. – P.238.
26. Dai, H.; He, H.; Li, P.; Gao, L.; Au, C. // *Catal. Today* – 2004. - №231. -P.90.
27. Zhu, J.; Zhao, Z.; Xiao, D.; Li, J.; Yang, X.; Xu, X. // *Mater. Chem. Phys.* – 2005 - №35. – P.238.

28. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. *Physical Review Letters*. 1987. Vol. 58, № 9. P. 908–910.
29. Sheng-Qi W., Bill G. C., Robert M. S. Phase equilibrium in Y–Ba–Cu–O system. *Materials Letters*. 2003. Vol. 57, № 13–14. P. 2110–2115.
30. Henocque J., Clin M. Crystallogometry relations and latent phases in the Y–Ba–Cu–O compounds. *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 1998. Vol. 64, № 4. P.191–201.
31. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. *Physical Review Letters*. 1987. Vol. 58, № 9. P. 908–910.
32. Henocque J., Clin M. Crystallogometry relations and latent phases in the Y–Ba–Cu–O compounds. *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 1998. Vol. 64, № 4. P.191–201.
33. Ivanovskii, A.L., New high-temperature superconductors based on rare-earth and transition metal oxyarsenides and related phases: synthesis, properties and simulations. // *PHYS-USP* 51 – 2008. – №12. - P.1229–1260
34. Matsumoto, K., Mele, P., Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors. // *Supercond. Sci. Technol.* – 2009. - №23(1).
35. Dadras, S., Liu, Y., Chai, Y.S., Daadmehr, V., Kim, K.H., increase of critical current density with doping carbon nano-tubes in YBa₂Cu₃O_{7-δ}. // *Physica C: Superconductivity* – 2009. - №469 – P.55–59.
36. Pinto, V., Vannozzi, A., Angrisani Armenio, A., Celentano, G., De Angelis, M., Rizzo, Orlanducci, S., Nanodiamond addition to chemical solution deposited YBa₂Cu₃O_{7-δ} film: effect on structural and superconducting properties. *Thin Solid Films*. – 2019. - 137696.
37. Yasunao O., Masashi H., Humihiko T., Kinetic analysis on growth of oxide superconductor crystal YBa₂ Cu₃ O_x // *J. of crystal Growth*. - 1994. - V. 143. - P. 200—205.

38. С.Р. Ли, Н.Н. Олейников, Е.А. Гудилин., Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплава // Неорганические материалы. - 1993. - Т. 29. № 1. - С. 3—17.
39. Chigareva O.G., Mikirticheva G.A., Grebenshikov V.I., Sequence of formation during solid-state synthesis in the Y_2O_3 -BaO-CuO system // Mat. Res. Bull. - 1990. - V. 25. - P. 1435—1442.
40. R. Jha, P.Rani, V.P.S Awana, *Revisiting heat capacity of bulk polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*
41. Куліков І.С., Термодинаміка оксидів: довідникове видання // Металургія. – 1986. – №1364 – С.344
42. В.Б. Лазарев, В.В. Соколов, І.С. Шаплигін, Хімічні і фізичні властивості простих оксидів металів // Наука – 1983. – 149-83-IV. – С.239
43. Никольский Б.П. ..., Справочник химика / Редкол Л.: Химия: 3-е изд, Т.2 —, 1971. — 1168 с.
44. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И. и др., Литий, его химия и технология // М.: ИГУИАЭ - 1960. - С. 53-55
45. Seidell A., Solubilities of inorganic and metal organic compounds // New York: D. Van Nostrand Company - 3ed., vol.1. - 1940. - P. 1194-1214
46. R.D.Shannon, C.T.Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // Acta Cryst. – 1969. – B25. – P.925