

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНОВ ЛЕНИНА, ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

На правах рукописи
УДК 546.621 / 623.832

КУЗЬМЕНКО Виктория Владимировна

**СОГЛАСОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ ИТРИЙ–БАРИЙ–МЕДЬ–КИСЛОРОД**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор хим. наук, профессор
Г.Ф. Воронин

Научный консультант:
кандидат хим. наук, доцент
Е.Б. Рудный

Москва – 2001 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	11
1. Обзор литературы	17
1.1.Сверхпроводники как объект исследования. Общая характеристика системы Y-Ba-Cu-O	17
1.2.Экспериментальное определение термодинамических свойств фаз Y123, Y124, Y247	26
1.3. Энтальпии образования	48
1.4. Фазовые равновесия	53
2. Термодинамическое моделирование свойств фаз	63
2.1. Термодинамическое моделирование свойств сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O	63
2.2. Уравнения состояния фаз Y123, Y124, Y247, зависимость свойств от давления	68
3. Экспериментальные исследования	73
3. 1. Измерение энтальпии образования фазы Y247 методом калориметрии растворения	73
3. 1. 1. Характеристики образцов	73
3. 1. 2. Характеристики прибора	74
3. 1. 3. Методика проведения эксперимента	80
3. 1. 4. Расчет энтальпии образования Y247	82
4. Оптимизация термодинамических данных для фаз Y123, Y124, Y247	86
4. 1. Согласование данных для фазы Y123	86

4. 2. Описание зависимости термодинамических функций фазы Y123 от давления	106
4. 3. Оптимизация термодинамических свойств соединения Y124 и твердого раствора Y247.....	112
4. 4. Расчеты равновесий между фазами Y123, Y124, Y247	114
4.5. Влияние давления на равновесия фаз Y123, Y124, Y247	125
5. Выводы	128
6. Благодарность	130
7. Список литературы	131
8. Приложения	147
8.1. Массив экспериментальных данных о термодинамических свойствах фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$, включенных в совместную обработку	147
8.2. Таблица термодинамических свойств фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$	152
8.3. Массив экспериментальных данных об объемных свойствах фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$, включенных в совместную обработку	154
8.4. Массив экспериментальных данных о термодинамических свойствах фазы $YBa_2Cu_4O_8$, включенных в совместную обработку	155
8.5. Массив экспериментальных данных о термодинамических свойствах фазы $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$, включенных в совместную обработку	156
8.6. Таблица термодинамических свойств фазы $YBa_2Cu_4O_8$	157
8.7. Таблица термодинамических свойств фазы $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$	158
8.8. Статистические критерии полученных решений	160

Перечень таблиц

К Главе 1

Таблица I.1. Методы синтеза фазы Y124 при атмосферном давлении кислорода	22
Таблица I.2. Кристаллографические данные о параметрах кристаллической решетки фазы Y124	22
Таблица I.3. Экспериментальные исследования температур фазового перехода второго рода в Y123	29
Таблица I.4. Экспериментальные данные о составе твердого раствора Y123 при постоянном давлении кислорода	32
Таблица I.5. Экспериментальные данные о составе твердого раствора фазы Y123 при постоянной температуре	34
Таблица I.6. Калориметрическое определение теплоемкости фазы Y123	40
Таблица I.7. Экспериментальные данные о мольном объеме фазы Y123	43
Таблица I.8. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах фазы Y247... 46	
Таблица I.9. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах фазы Y124... 47	
Таблица 1.10. Экспериментальные данные об энтальпиях растворения Y123	50
Таблица I.11. Экспериментальные величины энтальпий образования фаз Y124, Y247 и условия проведения опытов	51
Таблица I.12. Экспериментальные данные о стабильности и равновесиях фаз Y123-Y124 -Y247	57

К Главе 3

Таблица III.1. Результаты расчета энтальпии реакции $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ с 1.07 н HCl при 298.15 К	82
---	----

К Главе 4

Таблица IV.1. Разбиение экспериментальных серий на группы по «качеству» данных ...	92
Таблица IV.2. Параметры рекомендованного решения для фазы Y123	94
Таблица IV.3. Значения коэффициентов термодинамической модели для фазы Y123 в различных приближениях	110

Таблица IV.4. Разбиение экспериментальных серий в рамках гипотезы «одинакового компромисса»	120
Таблица IV.5. Параметры рекомендованного решения для энергии Гиббса фазы Y247	121
Таблица IV.6. Параметры рекомендованного решения для энергии Гиббса фазы Y124	121

Список рисунков

К Главе 1

Рис. 1.1.1. Строение граничных компонентов фазы Y123	20
Рис. 1.1.2. Схематическое представление структуры фазы Y247	24
Рис. 1.2.1. Зависимость параметра порядка в фазе Y123 от температуры при постоянных давлениях кислорода	27
Рис.1.2.2. Температуры фазового перехода О-Т в фазе Y123 в зависимости от парциального давления кислорода	30
Рис. 1.2.3. Зависимость температуры фазового перехода О-Т в фазе Y123 от содержания кислорода z	30
Рис. 1.2.4. Химический потенциал кислорода в фазе Y123. Зависимость содержания кислорода от температуры при постоянном парциальном давлении кислорода	33
Рис.1.2.5. Химический потенциал кислорода в фазе Y123. Зависимость парциального давления кислорода от состава образца при постоянной температуре	35
Рис. 1.2.6. Зависимость парциального давления кислорода в фазе Y123 от температуры, измеренная при постоянных составах образцов	36
Рис. 1.2.7. Экспериментальные и расчетные значения состава z в фазе Y123 при различных температурах	37
Рис. 1.2.8. Теплоемкость Y123 как функция температуры	39
Рис. 1.2.9. Химический потенциал кислорода в фазе Y247. Зависимость содержания кислорода от температуры при постоянном парциальном давлении кислорода	45
Рис. 1.2.10. Энергия Гиббса образования фазы Y124	47
Рис.1.3.1. Экспериментальные энтальпии образования фазы Y123 из оксидов и кислорода при 298К	49
Рис. 1.4.1. Экспериментальные данные расположения фаз Y123, Y124, Y247 на фазовой диаграмме	60
Рис. 1.4.2. Фрагмент фазовой диаграммы с равновесиями фаз Y123-Y247	61
Рис. 1.4.3. Фрагмент фазовой диаграммы с равновесиями фаз Y124-Y247	61

Рис. 1.4.4. Фрагмент фазовой диаграммы с равновесиями фаз Y123-Y124	62
К Главе 3	
Рис. 3.1.1. Общий вид калориметра	75
Рис 3.1.2. Мостовая схема для измерения сопротивления медного термометра	77
Рис. 3.1.3. Блок схема измерения мощности нагревателя	78
К Главе 4	
Рис. 4.1.1. Изменение значений функции правдоподобия и отношений дисперсий систематических ошибок с увеличением числа параметров модели	96
Рис 4.1.2. Теплоемкость и энтропия фазы Y123	98
Рис. 4.1.3. Температурная зависимость теплоемкости фазы Y123 (адиабатическая калориметрия)	98
Рис. 4.1.4. Температурная зависимость теплоемкости фазы Y123 (ДСК)	99
Рис. 4.1.5. Индекс нестехиометрии z фазы Y123 как функция температуры при постоянном давлении кислорода	99
Рис.4.1.6. Температурная зависимость энергии Гиббса фазы Y123 при давлении 1атм .	101
Рис. 4.1.7. Энтальпия реакции (4.1.17), эквивалентна парциальной энтальпии кислорода в твердом растворе Y123.....	101
Рис.4.1.8. Систематическая ошибка сдвига – ошибка поворота	104.
Рис. 4.1.9. Фазовая диаграмма Y123 в области пониженных температур	105
Рис.4.2.1. Зависимость мольного объема фазы Y123 от состава z при постоянном внешнем давлении 1 атм ($T=298K$)	108
Рис.4.2.2. Зависимость мольного объема фазы Y123 от температуры при переменном значении z и парциальном давлении кислорода	108
Рис.4.2.3. Относительный мольный объем фазы Y123 в зависимости от гидростатического давления при 298K	109
Рис.4.4.1. Предварительное описание только данных по равновесиям фаз Y123-Y124-Y247	115

Рис. 4.4.2 Предварительное описание данных по равновесиям фаз Y123-Y124-Y247, полученное при обработке только термодинамических свойств фаз	116
Рис. 4.4.3. Описание границ фазовых равновесий, полученное с использованием различных значений энтальпии фазы Y247	119
Рис. 4.4.4. Температурная зависимость стандартной энтропии фаз Y124 и Y247 ($w = 1$)	122
Рис. 4.4.5. Температурная зависимость теплоемкости фаз Y124 и Y247 ($w = 1$).....	122
Рис. 4.4.6. Температурная зависимость энергии Гиббса фазы Y124 (ЭДС)	123
Рис. 4.4.7. Описание границ фазовых равновесий фаз Y123-Y124-Y247, рекомендованное в настоящей работе	124
Рис. 4.5.1. Описание границ фазовых равновесий при повышенном внешнем давлении и фиксированном парциальном давлении кислорода $p(\text{O}_2) = 0.2$ атм	126

Условные обозначения и сокращения, использованные в работе:

Y123 – фаза $YBa_2Cu_3O_{6+z}$, - твердый раствор кислорода (z –кислородный стехиометрический индекс)

Y124 – фаза $YBa_2Cu_4O_8$

Y247 - фаза $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$, - твердый раствор кислорода (w – кислородный стехиометрический индекс)

C_p – теплоемкость

$\Delta_{ox}H$ – энтальпия образования фазы из составляющих оксидов и кислорода

$\Delta_{ox}G$ – энергия Гиббса образования фазы из составляющих оксидов и кислорода

μ -T- x – диаграмма – диаграмма в координатах химический потенциал (или парциальное давление)-температура –состав фазы

P – давление в системе

P^0 – стандартное давление (101325 Па).

p_{O_2} – парциальное давление кислорода

R – универсальная газовая постоянная(8,31441 Дж/моль/К)

S – энтропия

T – температура в К

V_m – мольный объем фазы

$\varepsilon_{a,i}$ – систематическая ошибка сдвига i-го эксперимента относительно результатов расчета, статистическая характеристика решения

$\varepsilon_{b,i}$ – систематическая ошибка поворота i-го эксперимента относительно результатов расчета, статистическая характеристика решения

$\varepsilon_{r,ij}$ – ошибка воспроизводимости j-того измерения в i-том эксперименте, статистическая характеристика разброса точек относительно решения

ε_{ij} – полная ошибка j-того измерения в i-том эксперименте, статистическая характеристика отклонения экспериментальной точки от решения

ВТСП – высокотемпературная сверхпроводимость, высокотемпературные сверхпроводники

РФА (XRD) – рентгенофазовый анализ

ТГА (TGA)– термогравиметрический анализ

ЭДС (EMF) – метод электродвижущих сил

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), почти 15 лет назад [1], накоплен богатый, но разнородный материал о свойствах фаз, существующих в системах Y–Ba–Cu–O, Bi–Sr–Ca–Cu–O, Tl–Ba–Ca–Cu–O, Hg–Ba–Ca–Cu–O, Nd–Ba–Cu–O и других. Однако, до сих пор система Y–Ba–Cu–O остается наиболее интересной, исследуемой и перспективной с технологической точки зрения [2]. Так, только на основе иттриевых ВТСП был изготовлен образец кабеля длиной 50м с приемлемыми рабочими характеристиками 2.4kV/2.4kA [3]. Значительный и закономерный интерес вызывают именно сверхпроводящие фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ (Y123), $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ (Y247), $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) в этой системе.

Две фазы, Y123 и Y247, представляют собой твердые растворы кислорода в решетке смешанного оксида, где индексы z и w соответственно принимают значения от 0 до 1. Фазу Y124 можно рассматривать как стехиометрическое соединение, поскольку существенных отклонений в кислородном индексе обнаружено не было [4][5].

По термодинамическим свойствам системы Y–Ba–Cu–O накоплен богатый экспериментальный материал, который, однако, требует детального анализа и согласования различных данных, как между собой, так и с термодинамическими соотношениями, которым должны удовлетворять равновесные свойства веществ. Под согласованными (оптимизированными) термодинамическими данными обычно понимают значения основных термодинамических функций (в аналитических выражениях или таблицах) каждой из фаз, составляющих систему, которые

А) удовлетворяют всем связывающим их термодинамическим соотношениям

Б) адекватно описывают имеющиеся экспериментальные данные

Только такие данные могут использоваться при расчетах равновесий, поскольку только они правильно стыкуются между собой на границах фазовых равновесий или переходов, позволяют корректно описывать все частные подсистемы (Y-O, Ba-O, Cu-O, Y-Ba, ..., Y-Cu-O, Ba-Cu-O,...), составляющие интересующую многокомпонентную систему (Y-Ba-Cu-O), допускают надежную экстраполяцию данных на области значений переменных, при которых нет экспериментальных измерений.

Процедура согласования – это комплекс расчетов, позволяющих получить такие данные.

Многие исследования [6-12] посвящены изучению диаграммы состояний системы Y–Ba–Cu–O, поскольку и физические и сверхпроводящие свойства, и эксплуатационные характеристики готового материала зависят от фазового состава и условий синтеза образца. Зачастую условия синтеза материалов подбираются эмпирически. Такой подход требует значительных затрат времени и ресурсов из-за наличия большого количества экспериментальных параметров, в число которых входят температура, парциальное давление кислорода, а также состав образца. Синтез сверхпроводящих фаз был бы в существенной мере облегчен, если бы было известно аналитическое выражение для энергии Гиббса фаз, что позволило бы рассчитать состав образующейся фазы при заданной температуре и давлении кислорода.

Это же касается и границ фазовых равновесий, но, поскольку экспериментальное изучение равновесий в рассматриваемой системе сопряжено с рядом кинетических проблем, далеко не всегда удается достичь термодинамически равновесного состояния системы за разумный промежуток времени. Так, например, область стабильности фазы Y247 не

определена, экспериментальные данные о равновесии ее с соседними фазами противоречивы.

В этой ситуации актуальным становится сочетание экспериментальных и расчетных методов современной химической термодинамики для определения условий реализации стабильных и метастабильных фазовых равновесий. Используя их, можно корректно экстраполировать известные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам в область температур, при которых нет экспериментальных результатов, и затем рассчитать равновесную фазовую диаграмму в широкой области температур и составов, а также предсказать условия проведения того или иного синтеза или обосновать необходимость постановки дополнительных экспериментов.

Одним из этапов построения термодинамической модели в рассматриваемой системе является учет давления, поскольку для материаловедения все большую актуальность приобретает синтез фаз при повышенных (до 200 атм.) парциальных давлениях кислорода. Такие условия позволяют синтезировать фазы с высоким содержанием кислорода, повышают чистоту и улучшают сверхпроводящие характеристики образцов, а до недавнего времени (до 1994г.) единственным методом получения фазы Y247 был керамический синтез при высоких давлениях кислорода [7, 13]. Поэтому определение зависимости энергии Гиббса от давления для каждой из фаз поможет экстраполировать условия синтеза на повышенные давления и прогнозировать сдвиг границ фазовых равновесий, если таковой будет иметь место.

Цель работы заключалась в построении термодинамических моделей фаз Y123, Y124, Y247, получении для них самосогласованного набора термодинамических функций и расчете фазовых равновесий между этими тремя фазами. Под термодинамической моделью мы понимаем термодинамическое описание фазы, полученное на основании всей совокупности ее

известных физико-химических свойств. Итогом такого описания является аналитическое выражение для энергии Гиббса фазы, на основании которого при помощи математических преобразований можно получить все термодинамические функции фазы и условия равновесий процессов с ее участием. Описание энергии Гиббса каждой из фаз проведено в области от комнатных температур до температур ликвидуса, т.е. от 250 до 1200 К.

Необходимость проведения собственных экспериментальных исследований была обусловлена тем, что на момент начала работы не была измерена ключевая термодинамическая величина - стандартная энтальпия образования фазы Y247. Поэтому перед нами стояла задача определения этой величины с целью получения надежной термодинамической модели фазы Y247 и проверка значения энтальпии, предсказанного ранее в работе [14].

Научная новизна. Термодинамические модели твердых растворов Y123, Y247 разработаны на основании решеточной модели. Настоящее исследование является продолжением и развитием работ, начатых в [14,15-17]. Продолжение заключается в использовании принципиально тех же моделей фаз (корректировка касается выбора числа неизвестных параметров), что и в указанных выше работах. Развитием же этого направления является учет новых экспериментальных данных, появившихся за последние 7-10 лет, применение нового метода согласования данных при выводе уравнений для термодинамических свойств фаз, учет влияния гидростатического давления на свойства фаз.

Нами установлены

- аналитические зависимости энергии Гиббса от температуры, давления и состава для твердых растворов Y123, Y247, и от температуры и давления для фазы Y124;
- определены основные термодинамические функции этих трех фаз; на основании полученных зависимостей энергий Гиббса фаз рассчитаны

сечения $\lg P(\text{O}_2)$ – T -х диаграммы; фазовые равновесия между Y_{123} , Y_{124} и Y_{247} , построен соответствующий участок фазовой диаграммы, определены координаты невариантного равновесия;

- экспериментально измерена энтальпия образования фазы Y_{247} методом калориметрии растворения в 1N HCl при 298.15 K. Доказано, что полученная величина хорошо согласуется с другими экспериментальными свойствами фазы и линиями равновесия на фазовой диаграмме.

Термодинамические модели трех рассматриваемых фаз были впервые расширены с тем, чтобы учесть влияние внешнего гидростатического давления. На основании выбранного нами уравнения состояния конденсированной фазы установлен вид зависимости энергии Гиббса фаз от давления. Обработка экспериментальных данных о мольном объеме и его изменениях позволила получить коэффициенты этой зависимости. Оценено в первом приближении влияние давления на положение линий равновесия на фазовой диаграмме до 1000 атм.

Апробированный в работе методологический подход, заключающийся в сочетании экспертного анализа разнородных экспериментальных результатов и расчетных статистических методов, может быть рекомендован при исследовании других многокомпонентных систем.

Практическая ценность. Полученные результаты могут быть использованы для расчета оптимальных условий синтеза фаз Y_{123} , Y_{247} , Y_{124} при нормальном или повышенном гидростатическом давлении (до 1000 атм). Аналитические выражения для энергий Гиббса каждой из фаз с рекомендованным набором коэффициентов могут быть использованы как справочные данные для расчета любых равновесий и процессов с участием исследуемых фаз.

Предложенные термодинамические модели твердых растворов могут применяться к аналогичным объектам, например, к ВТСП-фазе $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$.

Предложенный способ учета влияния гидростатического давления на свойства фазы Y123 и фазовые равновесия может быть использован для оценки величины такого влияния и записи уравнения состояния твердых фаз.

На защиту выносятся:

- Результаты определения набора самосогласованных термодинамических функций для фаз Y123, Y247 и Y124;
- Результаты расчета фазовых равновесий в системе Y123 -Y124 - Y247 - O₂;
- Уравнение состояния и зависимость энергии Гиббса от давления для фазы Y123;
- Результаты эксперимента по определению энтальпии образования соединения $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.916}$ при 298 К;
- Методика экспертной и статистической обработки и калибровки термодинамических моделей по экспериментальным данным.

Структура диссертации: Работа состоит из введения, обзора литературы, основной части, заключительных положений и выводов, списка цитируемой литературы и приложений. В основной части выделены три раздела: теоретический (глава 2), экспериментальный (глава 3) и расчетный (глава 4). Общее количество представленных таблиц - 19, рисунков - 40. Уравнения и таблицы последовательно нумеруются в каждом подразделе. В приложения вынесены таблицы с набором экспериментальных данных и термодинамических свойств фаз Y123, Y124, Y247. Список литературы состоит из 154 пунктов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Сверхпроводники как объект исследования. Общая характеристика системы Y-Ba-Cu-O

Высокотемпературная сверхпроводимость была обнаружена впервые в 1986 году Беднордцем и Мюллером [18] в системе La-Ba-Cu-O. С этого момента началось интенсивное изучение смешанных оксидов на основе купратов бария с целью поиска соединений с более высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние.

В последующем сверхпроводники были обнаружены в системах Y-Ba-Cu-O [1], La-Sr-Cu-O [19], Bi-Sr-Cu-O, Tl-Ba-Cu-O, Nd-Ba-Cu-O и во многих других. Чтобы повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), стали внедрять заместители щелочноземельных металлов и исследовать системы типа Bi-Sr-Ca-Cu-O (90-125K), Tl-Ba-Ca-Cu-O [20] (85-125K). Сверхпроводники с наиболее высокой T_c на сегодняшний день найдены в системе Hg-Ba-Ca-Cu-O (до 135K) [21].

Среди ВТСП наиболее полно изученной экспериментально и теоретически можно считать систему Y-Ba-Cu-O. Более того, с технологической точки зрения иттриевые сверхпроводники остаются наиболее перспективными благодаря своим рабочим характеристикам [2]. Так, прогресс в производстве протяженных кабелей позволяет ожидать изготовления в недалеком будущем на их основе проводников необходимой длины [22].

Обзоры исследований системы Y-Ba-Cu-O имеются в работах [2, 6, 10], [23-25].

Ниже приводится краткое описание системы.

В этой системе обнаружено более двадцати соединений. Их химические формулы показаны ниже.

Многие из перечисленных ниже фаз являются твердыми растворами по кислороду, поэтому индексы x , y , n , w отражают переменное содержание кислорода. Иногда в семействе смешанных оксидов выделяют гомологический ряд соединений с общей формулой $Y_2Ba_4Cu_{2+n}O_{14+n}$.

<i>Тип соединений</i>	<i>Химическая формула</i>		
Оксиды	Y_2O_3 , BaO , BaO_2 , CuO , Cu_2O		
Двойные оксиды	$Ba_2Cu_3O_x$ Ba_2CuO_{3+y} $YBaO_5$	$Ba_2Cu_4O_8$ $BaCuO_{2+x}$ Y_2BaO_x	$BaCu_2O_2$ $Y_2Cu_2O_5$
Тройные оксиды	$YBa_2Cu_3O_{6+z}$ $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ $Y_2Ba_4Cu_9O_{17}$ $YBa_4Cu_3O_n$	$YBa_2Cu_4O_8$ Y_2BaCuO_5 $YBa_3Cu_5O_{11}$ $YBa_2Cu_5O_9$	

Из перечисленных соединений только три смешанных оксида обладают высокотемпературной сверхпроводимостью: $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ (часто обозначается как Y123) с $T_c = 80-94K$, $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) $T_c = 76-80K$ и $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ (Y247) $T_c = 92K$.

Фаза Y-123. Структура фазы описана в [23, 26, 27] и др.: доказано, что существуют две кристаллографические модификации фазы Y123 - тетрагональная и орторомбическая,- между которыми происходит фазовый переход второго рода, сопровождающийся скачками вторых производных энергии Гиббса фазы.

Фаза имеет слоистую структуру, в которой два слоя $-CuO_2-$ разделены атомом иттрия, два слоя BaO образуют “сэндвичевый” фрагмент с двойным слоем $-CuO_2-$ и нестехиометричным $-CuO_z-$ слоем. Слой $-CuO_z-$, отвечающий за растворимость кислорода в структуре, называют базовой плоскостью.

Индекс нестехиометрии z меняется в зависимости от заполнения атомами кислорода кристаллографических позиций O(1) и O(5) - так называемых кислородных подрешеток а и b. Если заселенности этих позиций

равны, то система становится тетрагональной с равными кристаллографическими параметрами a и b . Тетрагональная модификация кристаллизуется в пространственной группе $P4/mmm$. Когда содержание кислорода в фазе возрастает, кристаллическая система претерпевает переход порядок - беспорядок, что приводит к увеличению параметра b и уменьшению параметра a решетки, т.е. к орторомбической сингонии (пространственная группа $Pmmm$).

На **Рис.1.1.1.** изображены “граничные” компоненты раствора, т.е. фрагменты тетрагональной решетки с минимальным содержанием кислорода ($YBa_2Cu_3O_6$) и орторомбической - с максимальным заполнением кислородных подрешеток ($YBa_2Cu_3O_7$). Промежуточные состояния возникают при частичном заполнении кристаллографических позиций $O(1)$ и $O(5)$ (показаны пустыми квадратами). Последовательный переход от левой к правой структуре подразумевает наличие фазового перехода второго рода “тетрагональная - орторомбическая модификация” (принято сокращение “ $O \rightarrow T$ переход”).

Детальные изучения структуры фазы позволяют полагать упорядочение трех типов, так называемые сверхструктуры, - OrthoI, OrthoII и OrthoIII [23], [28]. Однако, это упорядочение происходит при температурах, близких к комнатным, когда кинетика преобразований сильно заторможена, что не дает возможность получить достоверные экспериментальные данные о температуре образования сверхструктур. Поэтому в выполненной нами работе из-за отсутствия необходимых данных это упорядочение не учитывалось. Такое упрощение не влияет на результаты описания свойств системы при температурах выше температур сверхструктурного упорядочения, а в областях упорядочения наша модель позволяет рассчитывать свойства метастабильных состояний системы, когда процессы

образования сверхструктур не происходят, например, из-за кинетических запретов.

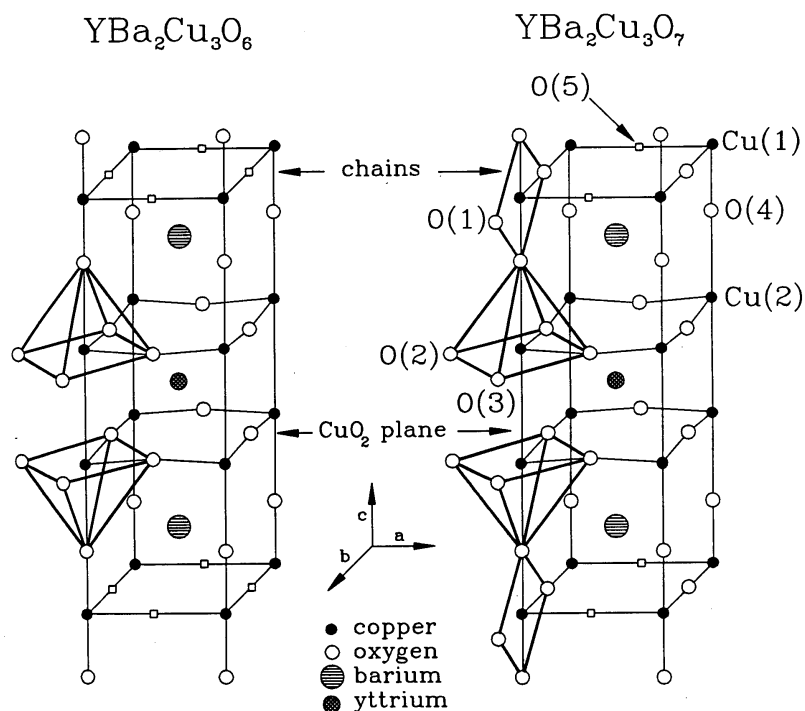


Рис. 1.1.1. Строение граничных компонентов фазы Y123.

Фаза образуется из оксидов и кислорода согласно следующей реакции, что обычно используют при синтезе:



В различных работах предпринимались попытки описать зависимости отдельных термодинамических свойств интересующей нас фазы от состава и температуры [29-31]. Такие описания практически бесполезны для получения самосогласованных термодинамических данных, используемых при расчетах равновесий. Несогласованные между собой описания свойств приводят к невыполнению термодинамических соотношений между различными свойствами одной и той же фазы и несовместимы со свойствами других фаз этой же системы. В работе [32] утверждается, что авторами была проведена полная оптимизация свойств Y123, однако этим утверждением и

ограничены результаты работы, поскольку ни таблиц, ни аналитических зависимостей, ни даже способа проведения расчетов ни в этой, ни в других публикациях авторов не представлено.

Термодинамическая модель фазы Y123, описывающая характеристическую функцию твердого раствора – энергию Гиббса, была разработана впервые в работах [15, 33] на основании теории подрешеток. Согласно кристаллохимическим данным в структуре выделяются подрешетки – структурно неэквивалентные позиции атомов. Если каждая из подрешеток заполнена атомами одного вида или вакантна, то такая структура определяет «граничный компонент» (реальный или виртуальный). Энергия Гиббса «граничного» компонента может быть измерена относительно чистых элементов или других составляющих веществ. Энергия Гиббса раствора складывается тогда из суммы энергий всех возможных граничных компонентов, помноженных на их мольные доли, энтропийного члена беспорядочного смешения компонентов в своей подрешетке и избыточного члена, учитывающего двойные, тройные и т.д. взаимодействия с соседними атомами.

Фаза Y124. Фаза YBa₂Cu₄O₈ была впервые обнаружена в эпитаксиальных пленках в 1988 году [34], а идентифицирована в качестве самостоятельной фазы в 1989 [35]. Этот сверхпроводник характеризуется температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c = 76K [36], или около 80K по данным [7, 35, 37], которая сильно зависит от гидростатического давления. Первоначально фазу Y124 синтезировали при повышенных давлениях кислорода [7, 38], методы синтеза при атмосферном давлении кислорода разработаны позднее и представлены в **Табл. I.1**, среди которых возможна реакция образования из оксидов

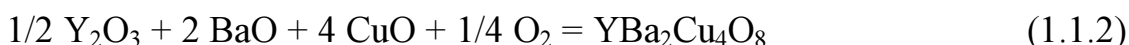


Таблица I.1. Методы синтеза фазы Y124 при атмосферном давлении кислорода

<i>Метод/реагенты</i>	<i>Температура отжига (°C)</i>	<i>Ссылка</i>
гидратированные нитраты металлов	800-825	[39]
Y ₂ O ₃ + BaCuO ₂ + CuO	815	[38]
То же + HNO ₃ , NaNO ₃	815	[40]
высушенные водные растворы нитратов и ацетатов металлов	800	[41]
Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuO	800	[42]
	820	[43]
Пиролиз цитратов	825	[44]
Y123 + CuO, + HNO ₃	830	[45]
то же + Ag	850	[46]
Золь-гель метод	800	[47]
	790	[48]
	710	[49]
Оксалатные прекурсоры	820	[50]

Данную фазу можно приближенно рассматривать как стехиометрическое соединение, поскольку наблюдавшиеся отклонения от стехиометрии не превышали 0.05 [4,5]. Фаза Y124 обнаружена в орторомбической структуре и имеет кристаллографические параметры, представленные в Табл. I.2.

Таблица I.2. Кристаллографические данные о параметрах кристаллической решетки фазы Y124

Кристаллографические параметры решетки (Å)			Ссылка
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	
3,845	3,869	27,260	[51]
3.842	3.871	27.244	[38]
3.840	3.868	27.205	[52]
3.856	3.867	27.258	[53]
3.8415	3.8708	27.240	[54]

Фаза Y247. Фаза $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ была впервые обнаружена в 1989 [54]. Максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние достигает $T_c = 92K$ [55] при $w=1$. Иногда формульную единицу записывают как половинную – $Y123.5$ - в расчете на 1 моль Y в ячейке.

Синтез данной фазы затруднен и проводится при высоких парциальных давлениях кислорода (до 200 атм.) по реакциям (1.1.3) или (1.1.4) [7, 54, 56]. Однако, есть указания на то, что фаза получается при атмосферном давлении в очень узком температурном интервале, например, в [38] это 860 – 870 °С.



Кристаллическая структура фазы (приведена на **Рис. 1.1.2.**) содержит фрагменты Y123 и Y124. Это чередующиеся одиночные и двойные слои - CuO- и -CuO₂-, разделенные блоками YBa₂Cu₂O₆. В отличие от фазы Y123, фаза Y247 не была обнаружена в тетрагональной модификации. Это, вероятно, связано с тем, что наличие сдвоенных слоев -CuO- приводит к стабилизации орторомбической структуры даже при близких к нулю степенях заполнения кислородом базового слоя -CuO_w- [14].

Пределы изменения кислородного индекса w так же, как и в модели Y123, приняты от 0 до 1 [14]. Авторы некоторых работ [57-58] обнаруживали содержание кислорода w в Y247 больше 15.0, однако нет доказательств, что избыточный кислород встроен в решетку, а не адсорбировался (или разместился в дефектах решетки) в условиях проведения синтеза при высоких давлениях. Так, в более поздних работах те же экспериментаторы [59] уже не отмечают значения индекса выше 15 для своих образцов.

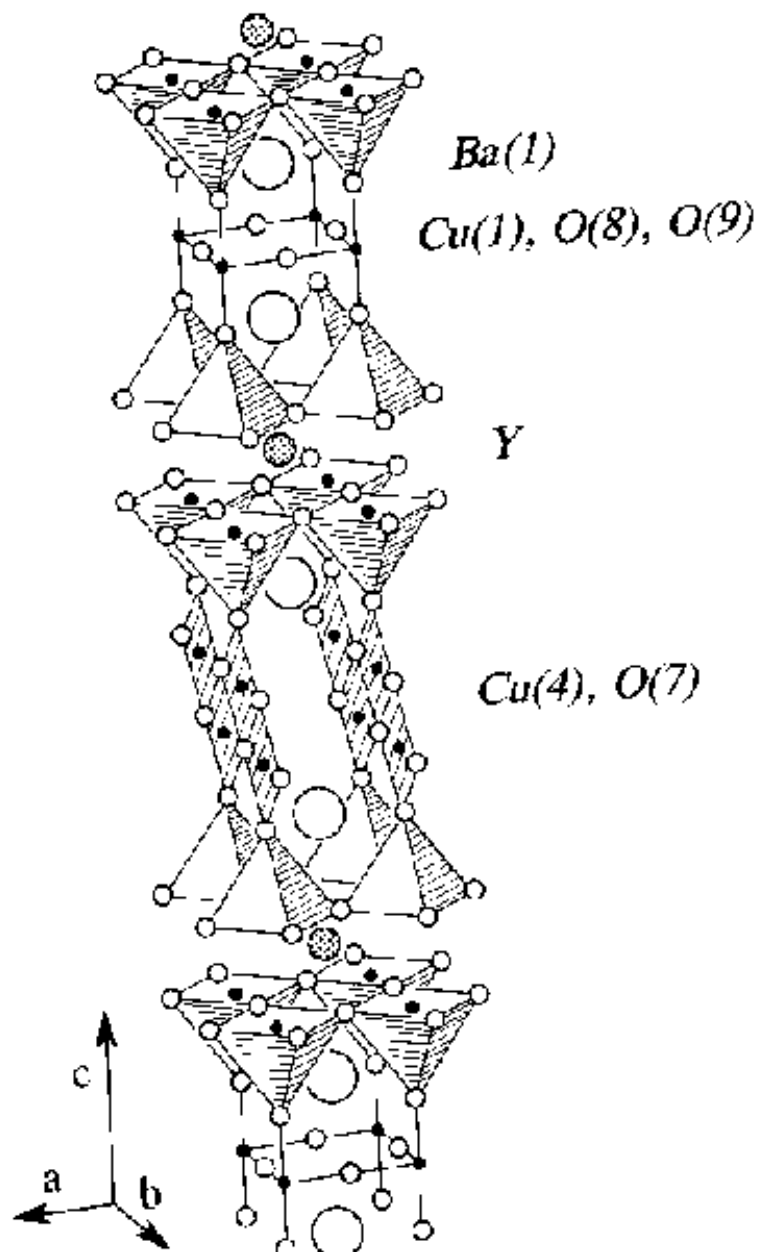
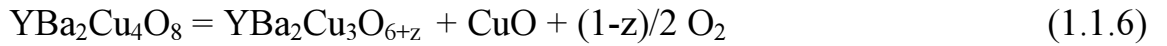


Рис. 1.1.2. Схематическое представление структуры фазы Y247.

Равновесия сверхпроводящих фаз.

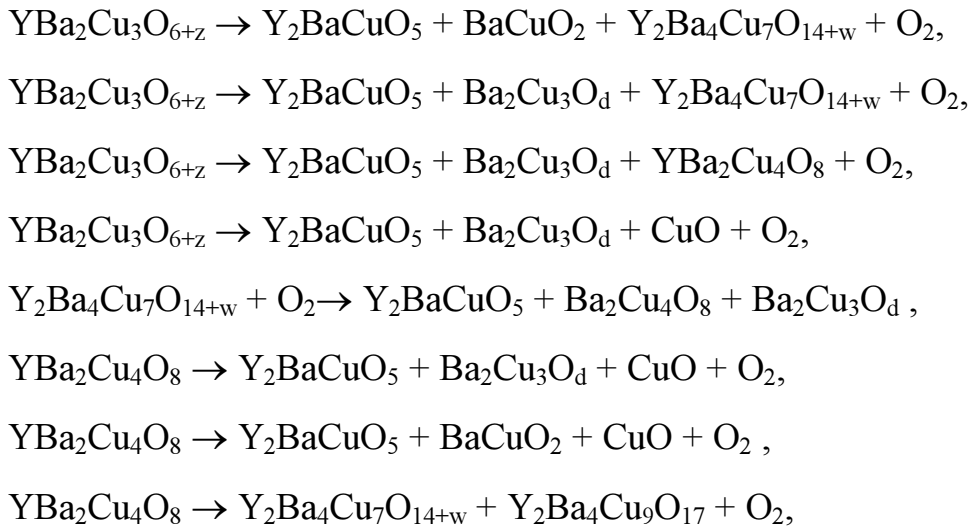
Между описанными выше фазами Y123, Y124, Y247 существуют следующие равновесия:





Любые две из этих реакций можно считать линейно независимыми.

Следует заметить, что в настоящей работе не изучались равновесия сверхпроводящих фаз с участие других фаз, например, Y_2BaCuO_5 (211), $BaCuO_2$ (011), $Y_2Ba_4Cu_9O_{17}$ (249), которые можно описать нижеследующими схемами:



...

и многие другие.

1.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств фаз Y123, Y124, Y247

Термодинамические свойства сверхпроводников Y123, Y247, Y124 изучались в ряде работ. В ходе настоящего исследования нами рассмотрено более 3300 экспериментальных точек, полученных в 240 сериях из публикаций 96 авторов.

Сводные данные о методиках экспериментов, исследуемых образцах, условиях и интервалах измерений будут приведены в этой главе в таблицах, результаты работ – представлены на графиках. На всех графиках точками представлены первичные численные (или воспроизведенные с графиков в оригинальных работах) экспериментальные данные, линиями – соответствующие функции, основанные на проведенных нами расчетах, которые будут обсуждены позднее в главе 4.

1.2.1. Экспериментальные исследования фазы YBa₂Cu₃O_{6+z}

Структурные исследования. Авторами [27, 60] исследовались заселенности подрешеток а и b атомами кислорода. В работе [60] использовался нейтронографический метод, в [27] анализировали форму рентгеновских пиков. Приведенные в этих работах величины заселенностей подрешеток, или, что то же, мольные доли кислорода y_o^a , y_o^b в подрешетках а и b соответственно, позволяют непосредственно получить значение параметра порядка x. Зависимости параметра порядка от температуры при постоянных парциальных давлениях кислорода 1, 0.2 и 0.02 атм. показаны на **Рис.1.2.1.**

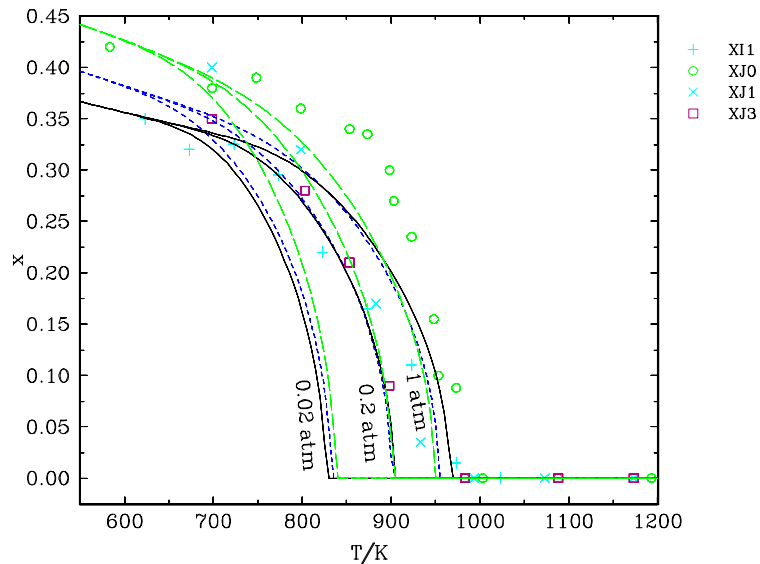


Рис.1.2.1. Зависимость параметра порядка в фазе Y123 от температуры при постоянных давлениях кислорода. Точки – экспериментальные данные (□, ○, × - данные [60] при разных давлениях кислорода; + - данные [27]), линии – расчетные зависимости.

Отметим, что в тетрагональной фазе заселенности подрешеток равны, и параметр порядка $x=0$. Поэтому результаты нейтроно- и рентгенографических исследований дают информацию о температуре структурного фазового перехода $O \rightarrow T$ в точке, где заселенности подрешеток выравниваются.

Границы фазового перехода второго рода определялись также в других работах. Использовались, в основном, три метода: термогравиметрический, рентгенофазовый анализ (РФА) и метод рассеяния нейтронов. Каждый из этих методов имеет свои ограничения. Так, точность термогравиметрического анализа (ТГА) может быть недостаточна, чтобы зарегистрировать небольшое изменение содержания кислорода. К тому же, необходимо исходить из предположения, что фазовый переход совпадает с

изломом на кривой зависимости содержания кислорода от температуры. Рентгенография хотя и дает непосредственно структурную информацию, но различие в спектрах часто неуловимо, и этот метод обычно применяется при комнатных температурах для анализа образца, отожженного при высоких температурах и затем закаленного. Отчасти последнего недостатка можно избежать, применяя высокотемпературный РФА или динамический метод рентгенографического исследования (DXRD) [61, 62].

Краткий обзор ранних работ, посвященных измерению температур $O \rightarrow T$ перехода, имеется в [61].

Характеристика опубликованных работ приведена в **Таблице I.3**.

Температура фазового перехода второго рода определена в работах в зависимости от одного из параметров: парциального давления кислорода или индекса нестехиометрии. На **Рис.1.2.2** показаны экспериментальные точки температур перехода в зависимости от давления кислорода. Видно, что разброс экспериментальных данных достаточно велик и достигает 40 К.

На **Рис.1.2.3** температуры фазового перехода в фазе Y_{123} зависят от кислородного индекса. Подобные измерения проводились только в работе [63], на рисунке представлены две экспериментальные серии измерений этого автора.

Возможные источники погрешностей данного эксперимента – это довольно-таки плавный излом на кривой зависимости электрического сопротивления образца от температуры, что затрудняет определение точки фазового перехода. И во-вторых, это необходимость поддерживать постоянство состава образца в экспериментальном цикле, когда одновременно изменялась температура и давление кислорода. Возможно, состав образца все же неконтролируемо изменялся.

Таблица I.3. Экспериментальное исследование температур фазового перехода второго рода в Y123

<i>Код серии</i>	<i>Метод определения фазового перехода</i>	<i>Интервалы изменения параметров</i>	<i>Ссылка</i>
TK	По изменению наклона на кривых ТГА при постоянном давлении кислорода Скорость нагрева= 2-20 К/мин	T = 300- 1300 К P(O ₂) = 0.01 – 1 атм	[64]
TU	РФА образца с z=0.5	T = 70- 1173 К	[65]
TF	Пик на кривой дифференциальной зависимости электропроводности от температуры	T = 290 - 1200 К P(O ₂)=const	[66]
To	РФА in situ Два этапа: p(O ₂) =const и z=const	P(O ₂) = 0.21, 1 атм	[67]
TE	РФА, мониторинг по температуре	P(O ₂) = 0.2, 1 атм	[68]
TS	РФА образцов, отожженных при высоких температурах	P(O ₂) = 1 атм T = 1000- 1300 К	[69]
TB1	РФА образцов, отожженных при высоких температурах	P(O ₂) =0.0009 - 1 атм	[70]
TW	динамический РФА скорость охлаждения 5-180К/мин	P(O ₂) =0.003 – 0.21 атм	[61]
TM1, TM2	по изменению наклона кривой электропроводности в адсорбционно-десорбционном цикле при объеме ячейки = const	T= 700-1100 К z = const z >6.55	[63]
Tr	Прецизионный РФА in situ	P(O ₂) = 0.005 - 1 атм T = 300 - 1200 К	[71]
TB2	РФА	Z = const p(O ₂) = 1.3 *10 ⁻⁴ atm	[72]
Tr	РФА различных образцов при z = const	T = 298К	[73]
Tu	РФА при высоких температурах, p(O ₂) =const	p(O ₂) =0.001 – 1 атм	[74]

Диаграмма состояния «температура – давление - состав». Здесь мы рассмотрим парциальную энергия Гиббса кислорода Δg_{O_2} , или, что эквивалентно, химический потенциал кислорода.

Авторы многочисленных работ исследовали зависимость химического потенциала кислорода от температуры и состава твердого раствора Y123 (т.е μ -T-x диаграмму).

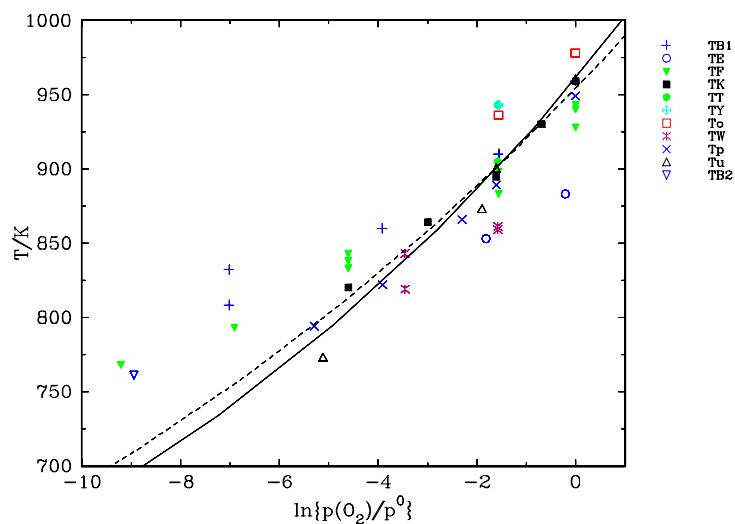


Рис.1.2.2. Температуры фазового перехода О-Т в фазе Y123 в зависимости от парциального давления кислорода (точки – экспериментальные серии, обозначения серий измерений соответствуют приведенным в Табл. I.3).

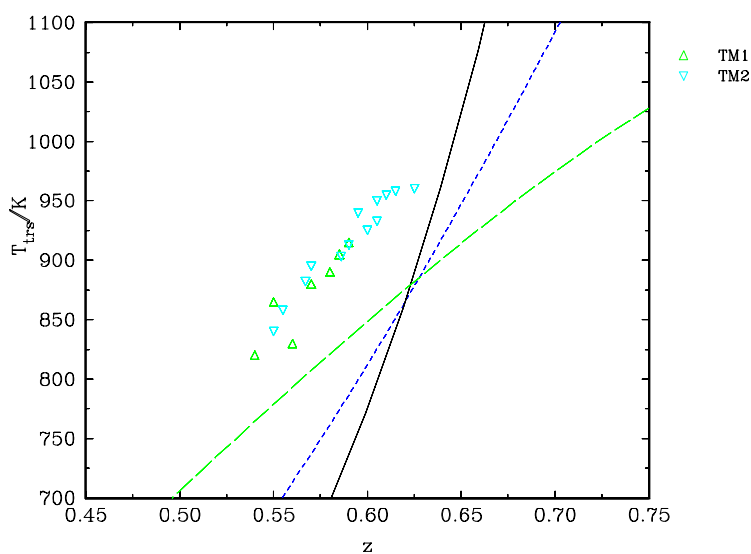


Рис. 1.2.3. Зависимость температуры фазового перехода О-Т в фазе Y123 от состава фазы по кислороду z (точки – экспериментальные серии, обозначения серий измерений соответствуют приведенным в Табл. I.3).

Реально изучалось одно из сечений μ -T-х диаграммы, так как измерялась зависимость индекса нестехиометрии либо от температуры при неизменном парциальном давлении кислорода над фазой [27, 60, 71, 72, 74-80], либо его зависимость от давления кислорода, когда температура поддерживалась постоянной [71, 74, 81, 82-88].

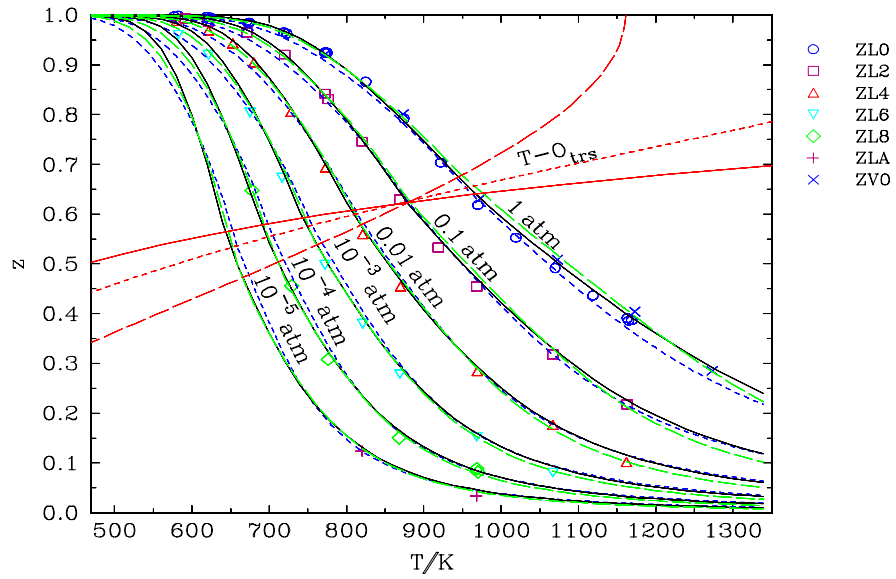
Краткое описание работ, в которых неизменным было давление, представлено в **Табл. I.4**. В основном это термогравиметрические исследования, где убыль веса происходит с изменением температуры ячейки в токе кислорода или смеси газов при неизменном парциальном давлении кислорода. В данном варианте исследования изменение кислородного индекса напрямую связано с потерей веса образцом, поэтому важно начальное определение z . Более надежным представляются определение z восстановлением образца в токе водорода и йодометрическое титрование, без этого возможен сдвиг всех последующих результатов на некоторую постоянную величину. Результаты работы [60] сильно расходятся с измерениями других авторов, что связано, по-видимому, с неверным определением начального содержания кислорода в образце.

На **Рис 1.2.4 а), б)** приведены экспериментальные точки для некоторых давлений кислорода из этой группы работ и их описание, полученное в результате выполнения данной работы.

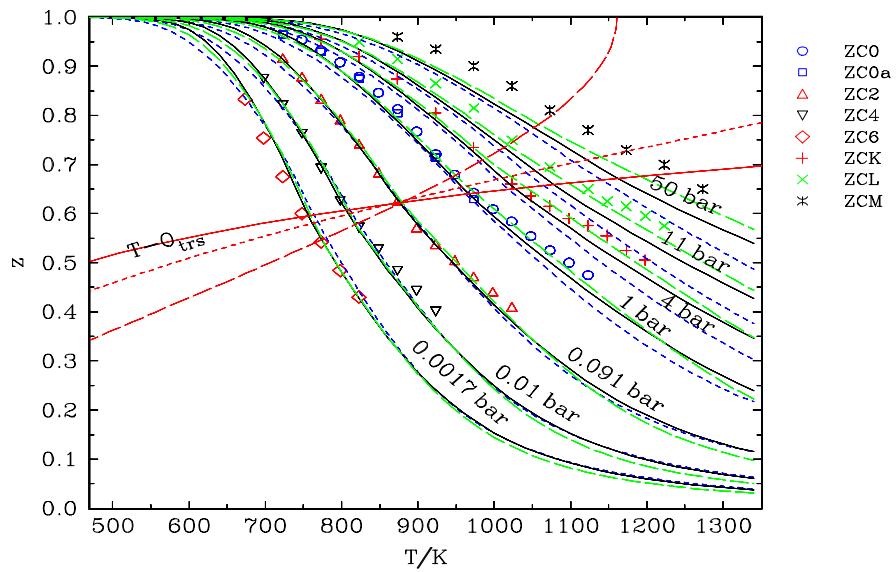
Таблица I.4. Экспериментальные данные о составе твердого раствора Y123

при постоянном давлении кислорода.

<i>Код серии</i>	<i>ссылка</i>	<i>Метод исследования</i>	<i>Давления кислорода (атм)</i>	<i>Определение начального z</i>
ZBА, ZB8	[72]	ТГА + РФА	$10^{-5} - 10^{-4}$	Восстановление в азоте, нач. индекс принят $z = 0.98$
ZI1	[27]	ТГА	0.21	Иодометрическое титрование
ZC0,ZC2., ZC4,ZC6, ZC8,ZCK ZCL, ZCM	[79]	высокие давления - вольмометрия, низкие – ТГА	$10^{-3} - 50$	Измерение объема газа, выделившегося при восстановлении образца
ZY1– ZY7	[80]	ТГА	$10^{-4} - 1$	Измерение объема газа, выделившегося при восстановлении образца
ZL0-ZL8, ZLA	[81]	ТГА, “прецизионный”	$10^{-5} - 1$	Восстановление в водороде
ZT0, ZT1	[74]	РФА + ТГА	0.1 – 1	По предельному значению изобары (при 293 К и 1 атм. $z= 1.0$)
ZS0, ZS1	[71]	ТГА	0.1 - 1	Восстановление водородом при 923 К
ZK0–8, ZKA, ZKC	[80]	ТГА	$10^{-6} - 1$	Восстановление смесью $Ar+H_2$ при 920 ⁰ С
ZF0 –ZF4	[78]	ТГА	$10^{-2} - 1$	Иодометрическое титрование
Zt0 – Zt6	[75]	ТГА	$10^{-3} - 1$	Нейтроннография по максимальному значению
---	[89]	ТГА	$10^{-4} - 1$	Предполагался начальный индекс $z=1.0$
ZJ0-ZJ3	[60]	Нейтроннография образцов $z = 0.3 - 0.7$	0.02 - 1	Рассчитывался из значений заселенностей подрешеток



a)



б)

Рис. 1.2.4. Химический потенциал кислорода в фазе Y123. Зависимость содержания кислорода от температуры при постоянном парциальном давлении кислорода (точки – экспериментальные данные, индексы серий соответствуют приведенным в Табл.1.4.).

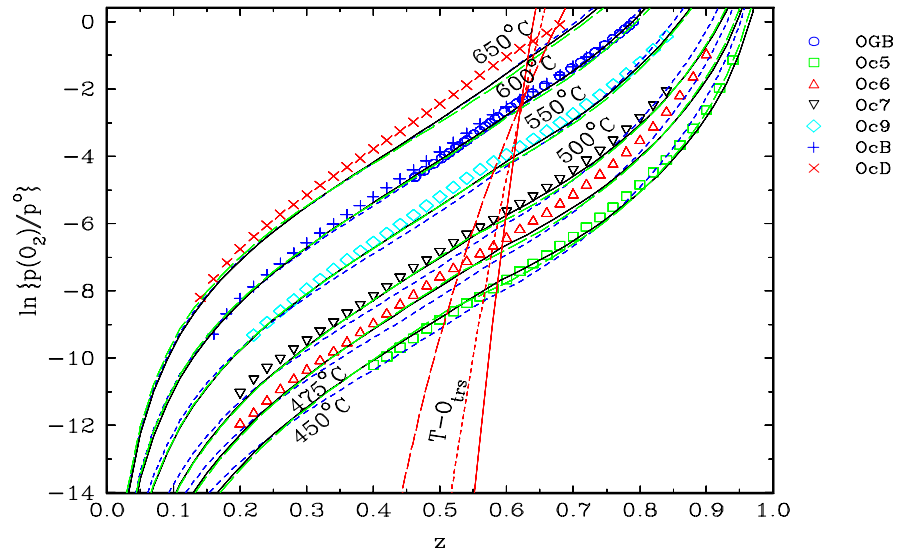
Сведения о работах, в которых содержание кислорода измерялось в зависимости от его парциального давления при постоянной температуре, приведены в **Табл. I.5**. Это в основном, термогравиметрические измерения или измерения ЭДС электрохимической ячейки, составленной из образца сверхпроводящей фазы Y123 и газового кислородного полуэлемента.

Таблица I.5. Экспериментальные данные о составе твердого раствора фазы Y123 при постоянной температуре.

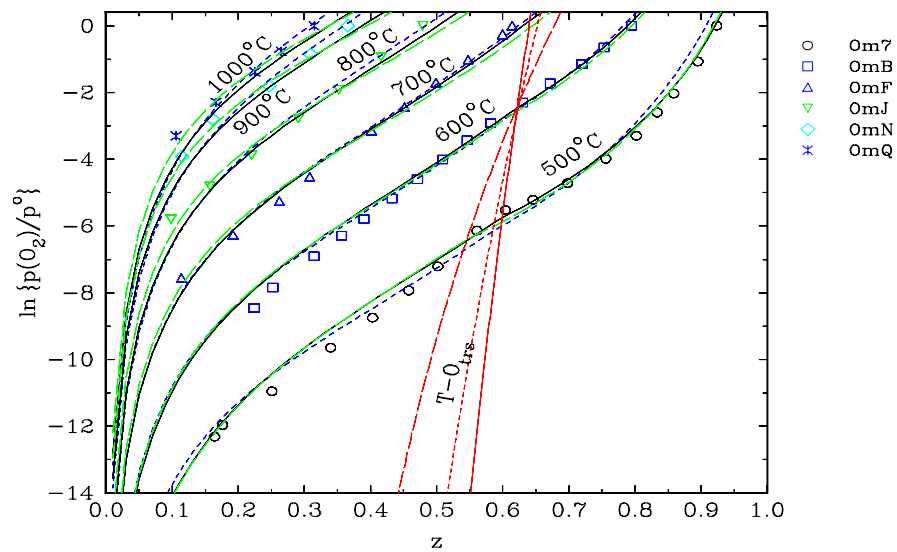
<i>код серии</i>	<i>Ссылка</i>	<i>метод исследования</i>	<i>интервалы температур (°C)</i>	<i>определение начального z</i>
OS7, OSB, OSD, OSH, OSJ, OSM	[71]	ТГА	500 - 875	Восстановление в водороде при 923 К
OGB	[84]	ТГА	600	Полагалась z=7 при 1 атм и 973 К
OM3-OM9, OMA-OMH	[85]*	адсорбционно - десорбционные циклы, T ≠ const	400 - 750	Дегазация до z = 0
Om7, OmB, OmF, OmJ, OmN, OmQ	[88]	ЭДС ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) электролит	500 - 950	Восстановление в водороде при 1223 К
OT7, OTB, OTJ	[74]	ТГА + РФА	500 - 800	По предельному значению изобары (при 293 К и 1 атм. z=1.0)
OK1-OK9, OKB-OKS	[81]	ТГА	350 - 1000	Иодометрическое титрование
Ot3-Ot9, OtB	[86]	ЭДС ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) электролит	400 - 600	Иодометрическое титрование
Os9, OsB, OsD, OsG, OsJ	[82]	Волюмометрия	550 - 800	Восстановление в водороде
OBD, OBG, OBH	[83]	ЭДС ZrO ₂ (Yb ₂ O ₃) электролит	640 - 750	Иодометрическое титрование
Oc5-Oc9, OcB, OcD	[87]	Волюмометрия	450 - 650	По максимуму на кривой электропроводности

* Данные [85] были получены в циклах измерения при меняющейся температуре. Однако их можно интерпретировать как относящиеся к постоянной температуре.

На **Рис.1.2.5 а)-б)** представлены экспериментальные точки при некоторых постоянных температурах и рассчитанные нами изотермы.



а)



б)

Рис.1.2.5. Химический потенциал кислорода в фазе Y123. Зависимость парциального давления кислорода от состава образца при постоянной температуре (точки – экспериментальные данные, индексы серий соответствуют приведенным в **Табл. I.5.**)

Особо следует остановиться на работах [90] и [91]. В первой из них термогравиметрическим методом исследовалась зависимость $p_{O_2}(T)$, при этом напуск газа в ячейку осуществлялся таким способом, чтобы поддержать постоянство равновесного значения кислородного индекса z .

Первичные экспериментальные данные и наши решения приведены на **Рис. 1.2.6.**, из которого видно, что данные явно измерены с погрешностями, вероятно, систематическими. На это указывали статистические критерии, которые рассчитывались нами для каждой серии экспериментальных измерений (см. гл. 4.1).

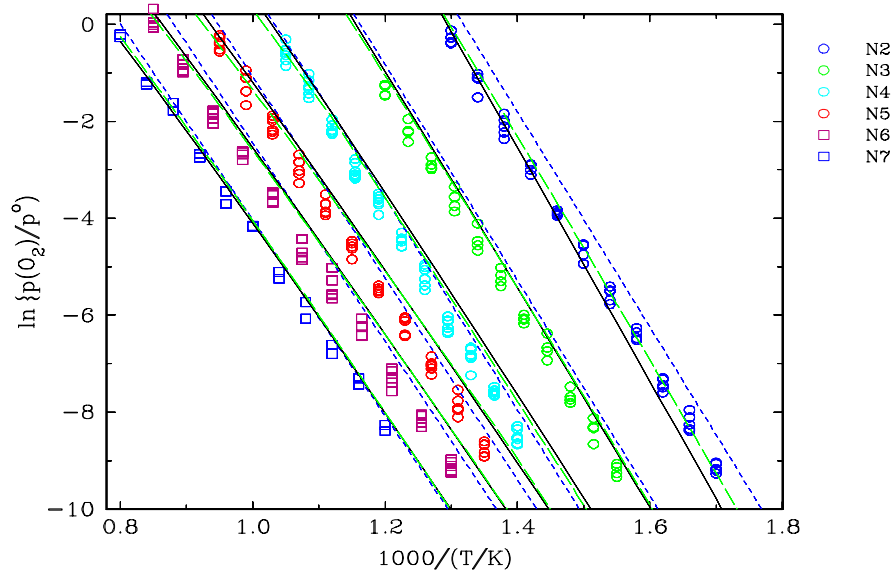


Рис. 1.2.6. Зависимость парциального давления кислорода в фазе Y123 от температуры, измеренная при постоянных составах образцов (точки – экспериментальные серии из работы [90], линии – расчет в настоящей работе).

В последующей работе [91] данные первой публикации были скорректированы, без прямого указания на это. В статье, датированной 1990 годом, ставилась задача определить энтальпию окисления фазы Y123, но мы использовали и первичные экспериментальные данные: зависимости p_{O_2} от

Т. Авторы пишут, что была значительно повышена чистота образца. По сходной с работой [90] методике были проведены измерения, при этом контрольные циклы полного восстановления фазы смесью $N_2 + H_2$ позволили определять «абсолютное» содержание кислорода. На основании этих измерений значения z были скорректированы так, что они стали соответствовать результатам других работ. На **Рис. 1.2.7** показаны эти данные и их описание с помощью нашего решения .

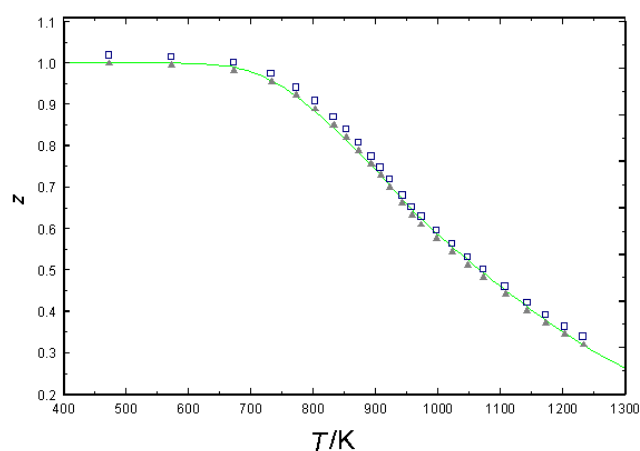


Рис. 1.2.7. Экспериментальные и расчетные значения состава z в фазе Y123 при различных температурах. Точки – экспериментальные данные работы [91] (□ - величины z , отсчитанные от полностью восстановленного при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ образца, ▲ - составы в предположении, что при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ значение z составляет 0.999). Линии – расчет зависимости по результатам данной работы.

Особым методом проведена также работа [92]. В ней измеряли давление кислорода, выделившегося при нагревании образца, в камере известного фиксированного объема V . В предположении, что газовая фаза состоит из чистого кислорода, эти величины связаны зависимостью:

$$\delta = 2 PV (a + b y) / RT m \quad (1.2.1)$$

где δ - изменение кислородного индекса относительно исходного, P - давление кислорода в системе, a - мольная масса суммы металлов $Y+2Ba+3Cu$, b - мольная масса кислорода, m - исходная масса образца, y - его начальный кислородный индекс. Результаты этой работы противоречат данным других экспериментов, особенно в области малых давлений кислорода. Вероятно, ошибка обусловлена влиянием адсорбции газа на результаты измерения с помощью манометра Бурдона при сравнительно низких давлениях и высоких температурах. Также вероятен систематический сдвиг величин относительно ошибки в индексе нестехиометрии образца сравнения. Подробное обсуждение работы проделано в статье [93], это хороший методический пример, который позволяет показать возможности использованного нами статистического метода систематических ошибок для оценки качества экспериментальных данных и для обоснования экспертных заключений.

Теплоемкость. Рассмотрим измерение теплоемкости, интегрирование которой по температуре дает также величину стандартной энтропии фазы и относительного теплосодержания.

Обзор всех рассмотренных работ представлен в **Табл.1.6**. Наиболее надежными являются данные, полученные методом адиабатической калориметрии при низких температурах [94 -98]. В работах [29] и [99] применяли сканирующие методы в области повышенных температур. При таких измерениях кислородный индекс мог изменяться, и всю кривую нельзя относить к исходному составу образца, для которого был определен кислородный индекс. В [99] прямо указывается на то, что в ходе эксперимента имели место процессы десорбции влаги, а при температурах выше 800 К также изменялся кислородный индекса (определение

химического потенциала кислорода методом термогравиметрии показывает, что этот предел значительно ниже, около 500 К).

Данные ДСК могут быть интерпретированы не как теплоемкость при равновесном значении z , а как теплоемкость при равновесном давлении кислорода p_{O_2} . Тогда кривая зависимости теплоемкости C_{pO_2} от температуры, полученная в результате описания экспериментальных данных, пройдет значительно круче и будет иметь максимум с изломом, как это было показано в [33] (рис.1.2.8).

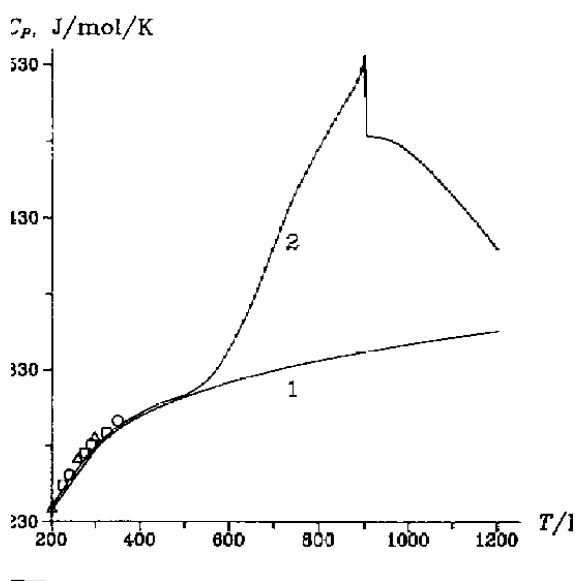


Рис. 1.2.8. Теплоемкость Y123 как функция температуры. 1) при постоянном составе $z = 0.9$; 2) при постоянном давлении кислорода ($p_{O_2} = 0.21$ атм.).

Мы включили в обработку результаты адиабатических измерений при температурах от 250 - 400 К в виде самой теплоемкости и рассчитанной стандартной энтропии при 298.15 К.

Отдельно следует рассмотреть также работу [73] В этой работе была измерена энтальпия реакции окисления образцов Y123, когда после сбрасывания керамической таблетки в нагретый калориметр менялся

кислородный индекс образца. Результаты опытов пересчитаны автором к величинам парциальной энтальпии кислорода.

Таблица I.6. Калориметрическое определение теплоемкости фазы Y123.

<i>Код серии</i>	<i>ссылка</i>	<i>Тип калориметра</i>	<i>температурный интервал, К</i>	<i>Кислородный индекс z</i>
CM4, CM7, CM8	[29]	адиабатический сканирующий	325 - 860 К	0.82, 0.65, 0.4
CS9	[97]	адиабатический	5.3 - 350 К	0.9
CJ9	[96]	полуадиабатический постоянного нагрева - адиабатический -	1-25 К 25-330К	0.9
CAA	[98]	Адиабатический	10-300 К	0.96
CsA	[95]	адиабатический вакуумный	8 - 300 К	1.0
Ca5, Ca9	[99]	ДСК	295 - 1100 К. Циклами	0.85, 0.5, 0.38
CG7, CG9	[94]	адиабатический	11-300 К	0.85, 0.70

Электрохимические исследования. Измерение электродвижущих сил (ЭДС) электрохимических цепей с участием соединения $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ позволяет определить энергию Гиббса соответствующих потенциалобразующих реакций и рассчитать термодинамические функции интересующего соединения. Опубликованы результаты измерений, проведенных в интервале 950-1200 К. Эти работы содержат важную и независимую от других измерений информацию, позволяющую получить значения энергии Гиббса, без которых невозможна экстраполяция энтальпии и энтропии в область высоких температур.

В работе [100] методом ЭДС с фтор-ионным электролитом измерены ЭДС семи различных электрохимических реакций. Комбинацией соответствующих потенциалобразующих реакций тремя независимыми путями была определена энергия Гиббса образования фазы Y123 из оксидов. В работе [33] эти результаты были заново проанализированы, и

рекомендуемая величина составила ΔG_f^{ox} ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, 1100 К, $p\text{O}_2=1\text{атм}$) = -83.5 ± 1 кДж/моль. Там же было показано, что величина энергии Гиббса фазы Y123 вполне надежна, тогда как ее разбиение на энтальпийную и энтропийную составляющие требует дальнейших уточнений. Энтропии образования, полученные в разных опытах, различаются на величину, превышающую ошибки воспроизводимости в пределах одной серии измерений из-за возможного образования других фаз.

Две работы [101, 102] критически оценены в [33]. Определение энергии Гиббса образования фазы Y123 при 1100 К выполнено в работе [102]. Однако, при расчетах использовалась энергия Гиббса обменной реакции $\text{BaO} + \text{CaF}_2 = \text{CaO} + \text{BaF}_2$, которая определена ненадежно и не согласуется с литературными данными, в том числе и справочными.

В работе [101] измерения ЭДС проводились с электролитом из оксида циркония. Термодинамические свойства соединения BaZrO_3 , использованные при расчете, также сильно расходятся в литературных источниках, что могло послужить источником ошибочного определения ΔG_f^{ox} (Y123).

Параметры кристаллической решетки и мольный объем.

Очевидно, что с изменением содержания кислорода в анионной подрешетке параметры ячейки изменяются плавно, а когда фаза претерпевает О-Т переход, появляется излом на кривой соответствующего свойства. Изменение параметров от температуры может быть обусловлено, с одной стороны, изменением кислородного индекса, а, с другой, объемным расширением ячейки. Таким образом, нас интересовали зависимости параметров кристаллографической ячейки и мольного объема от состава фазы, температуры, гидростатического давления.

В Табл. I.7. представлена сводная характеристика экспериментальных работ, численные данные которых использовались для расчета параметров модели.

Для определения параметров кристаллической решетки раствора использовались рентгенография [27, 63, 71-74, 90, 103- 105], либо нейтронография [60]. Рентгенографический метод позволяет изучать фазу при повышенных давлениях, когда изостатическое давление создается в ячейке непосредственно алмазной наковальной [106-108], либо передается через жидкую среду [109].

Для отображения мольного объема применялись первичные данные там, где они присутствовали, или объем рассчитывался по параметрам ячейки ($V_m = a \cdot b \cdot c$).

Работы [103] и [108] не были включены в дальнейшую обработку. Результаты первой сильно отличаются от остальных работ, а во второй не указаны значения индекса z , при которых проводились измерения мольного объема.

В работе [110] модуль объемной упругости керамических образцов различной пористости определялся по изменению частот ультразвуковых волн. Эти данные не использовались в расчетах, поскольку они должны зависеть от пористости исследуемых образцов и были получены при адиабатических, а не изотермических или изобарических условиях измерений, как в других работах из Табл. I.7. Автор [111] анализирует некоторые другие эксперименты, в которых измерялись зависимости параметров кристаллической решетки от температуры, однако, все они выполнены при температурах более низких, чем рассматриваемые нами.

Таблица I.7. Экспериментальные данные о мольном объеме фазы Y123 *)

<i>Код серии</i>	<i>Ссылка</i>	<i>Составы раствора, z или давления кислорода, P_{O2}, атм</i>	<i>Общее давление, атм</i>	<i>Температура, К</i>
Vm	[63]	0 – 1	1	298
VI	[27]	0.45 – 1	1	298
VS1	[71]	1 атм	1	423-1023
VS2	[71]	0.2 атм	1	523-973
VS3	[71]	0.1 атм	1	723-823
VS4	[71]	0.02 атм	1	523-823
VS5	[71]	0.005 атм	1	473-848
VT1	[74]	1 атм	1	293-1123
VT2	[74]	0.2 атм	1	293-1023
VO1, VO2	[72]	0 – 1	1	298
VV	[90]	0 – 1	1	298
VP	[73]	0 – 1	1	298
VM1-VM5	[104]	0.987 атм	1	298-1183
VC	[105]	0.3 - 1.0	1	298
VJ	[60]	1 атм	1	298-1073
VJ1, VJ2	[106]	0.85	1–1·10 ⁵	298
VF	[107]	1	1–1.2·10 ⁵	300
VU1- VU4	[109]	0.1 - 0.85	1·10 ³ -1.3·10 ⁵	298

*) Все исследования рентгенографические, кроме работы [60], где использована нейтронография.

1.2.2. Экспериментальные исследования фазы Y₂Ba₄Cu₇O_{14+w}

Экспериментальных работ, в которых измерены термодинамические свойства или сечения диаграммы «химический потенциал кислорода - температура - состав» фазы Y247, немного. Основная причина в том, что ее сложно синтезировать.

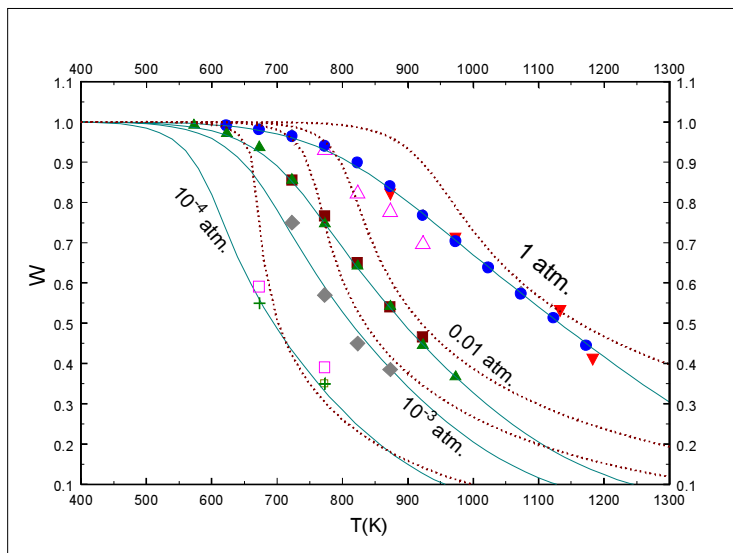
Несколько работ посвящены исследованию структурных свойств фазы Y247 [38, 58], ее сверхпроводящих свойств [56, 57], часто предметом внимания являлась зависимость температуры сверхпроводящего перехода от индекса кислородной нестехиометрии [55, 56]. Эти результаты не дают нам необходимой термодинамической информации.

Прямые калориметрические измерения проведены только в [57]. Измерена низкотемпературная теплоемкость от 5 до 330К в адиабатическом калориметре и рассчитана стандартная энтропия фазы в этом температурном интервале $\Delta_{\text{ox}} S^0(298\text{K}) = 364.5$ Дж/моль/К.

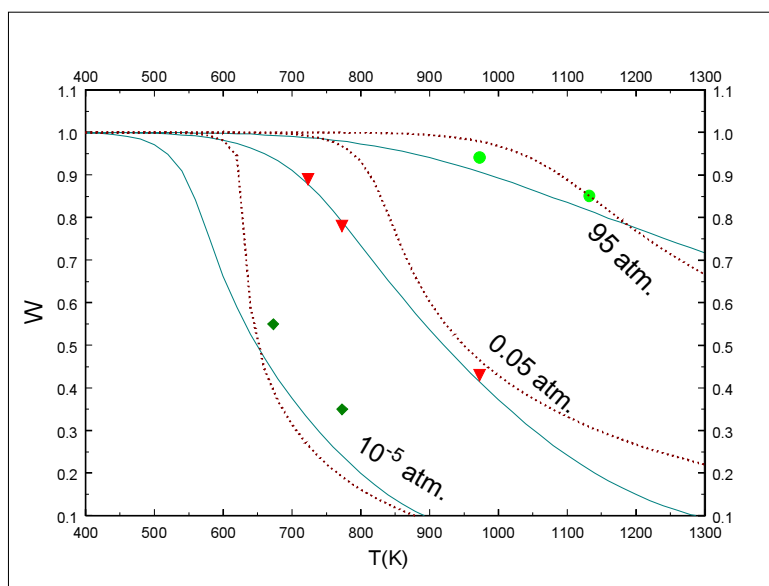
Ценную информацию для построения модели фазы Y247 внутри области твердого раствора несет парциальная энергия Гиббса для кислорода. Сечения μ -T-х диаграммы были исследованы термогравиметрическим методом в работах [58], а затем - Карпинским с сотрудниками, которые любезно предоставили нам свои первичные результаты [112]. Экспериментальные данные о химическом потенциале кислорода в фазе Y247 представлены на **рис. 1.2.9** а)-б) вместе с рекомендованным в настоящей работе решением (сплошная линия), а также для сравнения - с описанием, полученным в [14].

При малом количестве экспериментов полезную термодинамическую информацию приходится извлекать из дополнительных косвенных данных. Можно использовать описанные в ряде работ условия синтеза фазы [54, 55], то есть температуру и давление, при которых образовалась фаза, и индекс по кислороду, найденный волюмометрически [54], восстановлением в токе водорода [58] или по относительному электрическому сопротивлению [55].

Далее приведем сводную таблицу имеющихся в литературе экспериментальных данных для фазы Y247 с указанием интервалов термодинамических параметров, при которых проводились измерения (**Табл. I.8**)).



а)



б)

Рис. 1.2.9. Химический потенциал кислорода в фазе Y247. Зависимость содержания кислорода от температуры при постоянном парциальном давлении кислорода (точки – экспериментальные данные, линии - расчет).

Таблица I.8. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах фазы Y247¹.

<i>Код серии</i>	<i>Ссылка</i>	<i>Измеряемое свойство</i>	<i>Метод измерения</i>	<i>Интервалы изменения параметров</i>
CG2	[57]	C _p	Адиабатическая калориметрия	T = 250-325 К W = 14.3 – 15
SG2	[57]	S ⁰ ₂₉₈	Интегрирование калориметрических данных	T = 298 К W = 14.3 – 15
WK	[54]	Сечения диаграммы pO ₂ -T-состав	ТГА	T = 350 – 500 °С p(O ₂) = 4*10 ⁻⁶ atm
WT0, WT4, WT6	[55]	Сечения диаграммы pO ₂ -T-состав	ТГА	T = 400 - 700 °С w = 14.3 - 15
WG0, WG3-WG6, WGN, WGA-WGC	[58]	Сечения диаграммы pO ₂ -T-состав	ТГА	T = 400 – 900 °С p(O ₂) = 10 ⁻⁶ – 95 atm
WK0, WK4, WK6, WK8	[112]	Сечения диаграммы pO ₂ -T-состав	ТГА	T = 300 – 900 °С p(O ₂) = 10 ⁻⁴ – 1 atm

1.2.3. Экспериментальные исследования фазы YBa₂Cu₄O₈

Как уже отмечалось, фаза Y124 представляет собой индивидуальное соединение без существенных вариаций катионного и анионного составов.

Энергия Гиббса образования содержит только температуру и давление в качестве термодинамических параметров, и для построения термодинамической модели фазы, в общем случае, достаточно температурной зависимости теплоемкости и стандартной энтальпии образования фазы. Эти данные были получены с помощью:

- калориметрического определения низкотемпературной теплоемкости и энтропии при стандартной температуре [4];

- определения энтальпии образования фазы методом калориметрии растворения [113, 114] (обсуждается в главе 1.3.);

¹ Данным об энтальпии образования фаз посвящен раздел 1.3.

-определение энергии Гиббса образования фазы методом ЭДС [100].

Эти работы указаны ниже: в Табл. I.9 и на Рис.1.2.10.

Таблица I.9. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах фазы Y124.

<i>Код серии</i>	<i>Ссылка</i>	<i>Измеряемое свойство</i>	<i>Метод измерения</i>	<i>Интервалы изменения параметров</i>
CJ	[4]	$C_p(T)$	Адиабатическая калориметрия	$T = 250-325 \text{ K}$
SJ	[4]	S_{298}^0	Интегрирование калориметрических данных	$T = 298 \text{ K}$
GS	[100]	$\Delta G^0(T)$	ЭДС	$T = 910 - 1068 \text{ K}$ $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$

В работе [100] не представлены первичные данные и не описан подробно эксперимент, однако, в более поздних работах этих авторов существует указание на то, что возможно электродах присутствовали примесные фазы, что могло послужить источником сдвига – см Рис 1.2.10.

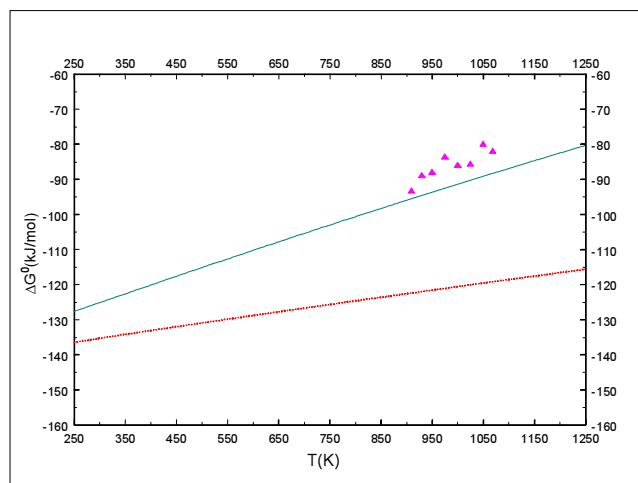


Рис.1.2.10. Энергия Гиббса образования фазы Y124. Точки – экспериментальные данные работы [100], линии – расчет (сплошная - настоящая работа, пунктир – [14]).

1.3. Энтальпии образования

Эта глава также как и параграф 1.2 содержит описание экспериментальных данных, выделение ее необходимо по следующим причинам.

Стандартная энтальпия образования фазы является ключевой величиной, поскольку входит в формулу для энергии Гиббса фазы в виде отдельного слагаемого, то есть определяет ее точку отсчета .

К моменту начала настоящей работы экспериментальные данные об энтальпии образования фазы Y_{247} отсутствовали, поэтому в качестве обязательного планировался эксперимент по определению энтальпии образования этого вещества.

Основным методом измерения энтальпии является калориметрия- один из древнейших методов экспериментальной термодинамики. В калориметрических сосудах разной формы и устройства измеряется теплота процесса, которая затем пересчитывается по термохимическому циклу таким образом, чтобы привести величину энтальпии к процессу образования фазы из элементов, оксидов или других интересующих соединений.

В работах [113- 121] энтальпия образования соединения $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ из элементов и/или составляющих оксидов была определена методом калориметрии растворения. В качестве растворителя использовались соляная кислота HCl концентраций 1М [116, 119], 2.19М [120, 121], 6М [118]; хлорная кислота HClO₄ 1.53М [117], 4М [113, 115]; а также свинцово-боратные расплавы [114]. Сравнивать приведенные в работах величины энтальпий непосредственно нельзя из-за того, что они относятся к разным реакциям образования, например, образование керамики из элементов, оксидов или карбонатов. Подробный анализ проделанных различными авторами работ представлен в работе [121]. В работе проанализированы

детали экспериментов и возможные недочёты и погрешности. Неоднократно в этой и последующих расчетных работах указана досадная ошибка, допущенная в работе [122]. При расчетах в термодимическом цикле в работе [122] величине энтальпии растворения $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 4М HClO_4 была приписана неправильная размерность (в ккал вместо кДж), что привело к разнице величин более чем в 4 раза.

Для получения самосогласованных величин энтальпий данные оригинальных работ были пересчитаны в [121] с использованием энтальпий образования оксидов CuO , BaO , Y_2O_3 из работ [123-125] соответственно. Характеристика экспериментов отражена в **Табл. I.10**.

На **Рис.1.3.1.** представлены данные некоторых калориметрических работ и расчетная функция, рекомендованная нами.

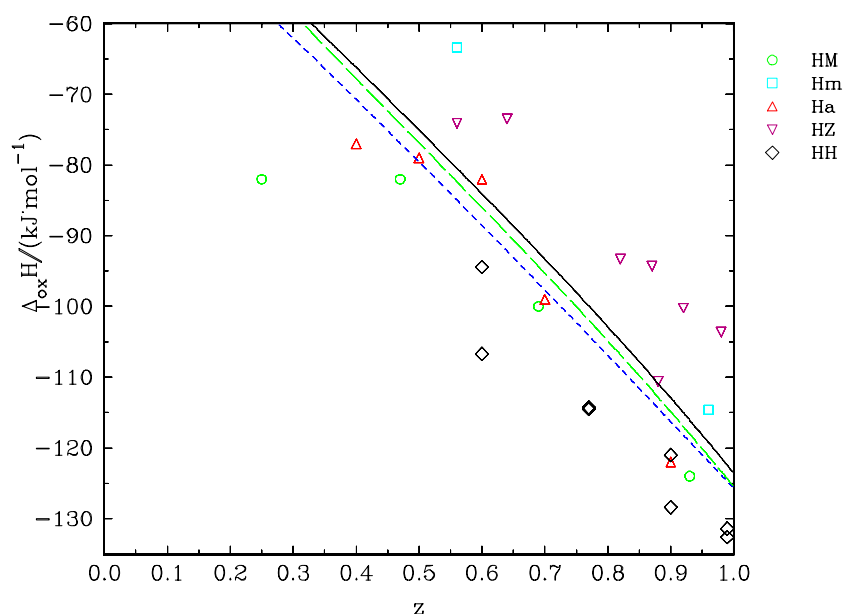


Рис.1.3.1. Экспериментальные энтальпии образования фазы Y123 из соответствующих оксидов при 298К (Точки – экспериментальные работы, обозначения экспериментов соответствует **Табл. I.10**).

Таблица I.10. Экспериментальные данные об энтальпии растворения Y123

код серии	Источник	Условия эксперимента	значение z	$-\Delta_{\text{ox}}H^0_{298.15}$ (кДж/моль)	пересчитано
HI	[117]	1.53M HClO ₄ , 298 К	0.54	-18.8	[121]
Ir	[119]	1M HCl, 298 К	Серия образцов 0.30 - 0.95	Выражается полиномом четвертой степени по z.	приведено в работе
Im	[120]	2.19 н HCl, 298 К	0.56 0.96	63.4 114.6	[121]
IG	[113]	4M HClO ₄ , 298 К	x	69	[121]
IC	[116]	1M HCl, 298 К	0.91	$\Delta_f H^{\text{el}} = -3037$ кДж/моль	первичные данные
Ia	[118]	6M HCl, 323 К	0.4 0.5 0.7 0.9	77 79 99 122	первичные данные
Iz	[114]	Свинцово-боратный расплав, 977 К	0.56 0.64 0.82 0.87 0.88 0.92 0.98	74.1 73.5 93.3 94.3 110.6 113.4 103.6	[121]
IM	[115]	4M HClO ₄ , 298 К	0.25 0.47 0.69 0.93	82 82 100 124	[121]
IN	[126]		0.60 0.77 0.90 0.99	94.42/106.68 114.52/114.34 120.99/128.39 131.36/132.55	Данные работы

Особого внимания заслуживает цикл работ Мацкевич и др. [118, 59, 127] из новосибирской «школы». Связано это с тем, что хотя приведенная в первой из этих работ величина энтальпии образования фазы Y123 неплохо согласуется с данными других авторов, но энтальпии образования фаз Y247 и Y124 очень сильно (более чем на 80 кДж/моль) отличаются от других известных в литературе данных (см. Табл I.11.).

Таблица I.11. Экспериментальные величины энтальпий образования фаз Y124, Y247 и условия проведения опытов

<i>Фаза</i>	<i>Код серии</i>	<i>Ссылка</i>	<i>ΔH^0_{ox} (кДж/моль)</i>	<i>Условия эксперимента</i>
Y124	H1	[113]	- 139 ± 10	T = 298 К (4М HClO ₄)
	H2	[114]	- 155.8 ± 6.7	Свинцово-боратные расплавы
	H3	[127]	- 174.6 ± 6.4*	T = 323 К (6М HCl)
	---	[128]	- 105.0 ± 18	Фосфатные расплавы
Y247	Ha2	[59]	- 314.6 ± 12	T = 323 К (6М HCl)
	HМ2	наст. работа	- 222.3 ± 19	T = 298 К (1М HCl)

В Новосибирске была разработана оригинальная методика измерения энтальпии растворения в калориметре собственной конструкции, который недостаточно подробно описывается авторами. В отличие от большинства калориметрических экспериментов, растворение проводилось в концентрированной кислоте (6М HCl) при повышенной температуре (323К), что может приводить в условиях негерметичности к потерям растворителя и тепла. Тепловой эффект реакции растворения Y247 сильно отличается от данных настоящей работы. Причины нам неясны.

Различие также могло возникнуть в результате дальнейших расчетов по термохимическому циклу. Термохимический цикл подбирался таким образом, чтобы максимально избежать использования литературных данных, но при этом авторы не приводят точных значений, использованных ими в расчетах. Они зачастую используют данные внутреннего банка данных, не ссылаясь на конкретные работы, в которых эти данные опубликованы, либо на справочники, такие как, JANAF, IVTANTHERMO или др. Вероятно, при этой процедуре могла быть использована система взаимонесогласованных данных, что и привело к накоплению ошибки.

Мы не могли с достаточной степенью точности воспроизвести расчеты автора [59] по термохимическому циклу, поэтому использовали непосредственно их результаты с некоторой осторожностью, т.е. выполнили

* Величина приводится для 323К - не пересчитана на 298К.

статистическую проверку качества результатов работы [59], как это описано в параграфе 4.3.

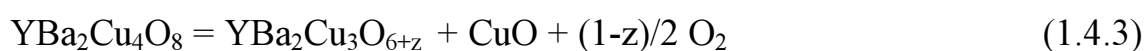
Не учитывалась при проведении расчетов и энтальпия образования фазы Y124, приведенная в работе [128]. Она сильно отличается от данных других работ, но мы не имели возможности ознакомиться с текстом публикации. Из краткого реферата следует, что растворение проводилось при 650⁰С в фосфатных расплавах. Для фазы YBa₂Cu₃O_{6.7} приводится величина $\Delta_f H^0 = -75 \pm 22$ кДж/моль, что почти в 1,5 раза отличается от других имеющихся значений (см. Табл. I.10). Настораживает, что погрешность измерений составляет около 30% от самой величины энтальпии.

1.4. Фазовые равновесия

Существуют две группы данных 1) информация о парциальных и интегральных термодинамических свойствах индивидуальных фаз (была рассмотрена в параграфах 1.2, 1.3; 2) фазовая диаграмма, т.е. координаты отдельных точек внутри области существования фаз и на линиях их равновесий. Для получения самосогласованного набора термодинамических данных важно извлечь информацию о свойствах веществ из фазовой диаграммы. Данные второй группы включаются в массив рассматриваемых данных в виде набора термодинамических параметров $\{X_i\}$ с указанием того, сколько фаз и какие присутствуют в этой точке фазовой диаграммы.

Очевидно, что наличие одной фазы означает то, что рассматриваемая точка находится внутри области стабильности фазы. Существование (в равновесии) двух и более фаз означает линию равновесия (моновариантное равновесие) либо невариантную тройную точку.

В нашей системе мы рассматриваем стабильность фаз Y123, Y247, Y124 и следующие равновесия



Условие равновесия при заданной температуре и давлении сводится к минимуму энергии Гиббса системы. При протекании химической реакции (любой из (1.4.1)-(1.4.3)) это условие приводит к равенству

$$v_a G(A) = v_b G(B) + v_{CuO} G(CuO) + v_o G(O_2) \quad (1.4.4)$$

где A и B – любые из фаз Y123, Y124, Y247, согласно уравнениям (1.4.1) – (1.4.3); G– абсолютная энергия Гиббса каждого из участников реакции; v – стехиометрические коэффициенты в реакциях.

Далее перейдем от абсолютных величин к энергиям Гиббса образования фаз, определяющимся термодинамическими моделями (2.6), (2.15), (2.16). Для реакции (1.4.1) запишем уравнение (1.4.4) в виде

$$G(Y247)-2G(Y123)-G(CuO)=(1-2z+w)G(O_2)/2 \quad (1.4.5)$$

По определению функций образования:

$$G(Y247)=\Delta_{ox}G(Y247)+G^0(Y_2O_3)+4G^0(BaO)+7G^0(CuO)+wG^0(O_2)/2 \quad (1.4.6)$$

$$2G(Y123)=2\Delta_{ox}G(Y123)+G^0(Y_2O_3)+4G^0(BaO)+6G^0(CuO)+ \\ + (2z-1)G^0(O_2)/2 \quad (1.4.7)$$

Из трех последних равенств, учитывая, что при небольших давлениях можно считать $G(CuO)=G^0(CuO)$, $G(Y_2O_3)=G^0(Y_2O_3)$, $G(BaO)=G^0(BaO)$, $\Delta G^0(O_2)/2=RT\ln P(O_2)$, получается

$$\Delta_{ox}G(Y247)-2\Delta_{ox}G(Y123)=(1-2z+w)RT\ln P(O_2) \quad (1.4.8)$$

Это не единственное условие равновесия Y247 и Y123. В дополнение к нему необходимо использовать условие равенства парциальных давлений кислорода над растворами Y247 и Y123. То есть мы получаем систему, которая для реакции (1.4.1) будет состоять из трех уравнений.

Для равновесий (1.4.2), (1.4.3) условие равновесия будет записываться как система из двух уравнений, одно из которых определяет парциальное давление кислорода над фазой, а другое выводится тем же путем, как показано выше {см. (1.4.5) – (1.4.8)} для реакций (1.4.2.) или (1.4.3) соответственно:

$$2\Delta_{ox}G(Y124)-\Delta_{ox}G(Y247)=(1-w)RT\ln P(O_2) \quad (1.4.9)$$

$$\Delta_{ox}G(Y124)-\Delta_{ox}G(Y123)=(1-z)RT\ln P(O_2) \quad (1.4.10)$$

Далее проанализируем массив имеющихся экспериментальных данных, относящихся к равновесиям (1.4.1) - (1.4.3), краткие характеристики работ представлены в **Табл. I.12.**

Большое число работ посвящено определению областей существования фаз Y123, Y247, Y124. Методика состоит в том, что чистую фазу или смесь фаз выдерживают при некоторых температуре и давлении, а затем с помощью рентгенофазового анализа устанавливают качественный состав образца, на основании чего судят о распаде или образовании той или иной фазы. Сложность интерпретации таких данных состоит в том, что нельзя с уверенностью считать условия отжига образца условиями фазового равновесия, а только условиями стабильности в силу кинетических особенностей твердофазных реакций. Такие работы не отличаются высокой точностью, и выводы об изменении фазового состава в данной точке могут оказаться неверными. Так, авторы [58] не наблюдали распада фазы Y247 при атмосферном давлении кислорода и 860°C , однако при тех же условиях фаза Y247 не образовывалась из Y123 и CuO. В работе [56] в широком интервале давлений кислорода (до 3000 атм) исследовался фазовый состав смесей. Экспериментальные результаты представлены на графике, поэтому к условиям равновесия мы относили лишь «сдвоенные» точки, в которых авторы обнаруживали одновременное существование двух фаз.

В работе [47] записаны линейные зависимости парциального давления кислорода от обратной температуры вдоль равновесий Y123-Y247 и Y247-Y124, полученные авторами в результате обработки эксперимента, но мы использовали первичные данные. Различные стартовые смеси выдерживались при определенном давлении и разных температурах, и рентгенофазовым анализом подтверждался состав конечной смеси. Эти точки мы относили к областям стабильности соответствующих фаз. Данные неплохо согласуются с результатами Карпинского и др. [54, 56], но в большинстве своем расходятся с работой [129].

В работе [129] тщательно проведен и описан ряд экспериментов, в одном из которых изучались условия синтеза фаз Y124, Y247 из различных

прекурсоров при повышенных давлениях кислорода. Авторы наблюдали перекрывание «облаков» стабильности, и в широком интервале температур обнаруживали сосуществование фаз Y124-Y247, что может говорить о неравновесности протекаемых процессов.

Авторы [38] проводят синтез фазы Y247 при давлении 1 атм и на основании этого наносят две точки на фазовую диаграмму в области равновесий Y123-Y247 и Y124-Y247, этими точками мы и воспользовались.

Аналогичный эксперимент в сочетании с дифференциальным термическим анализом был поставлен в [52, 130, 131].

При низких давлениях кислорода (менее 1 атм) проводилось термогравиметрическое исследование в [130], до 1200К авторы наблюдали распад (1.4.3), следующий пик при более высоких температурах относили в плавлению фазы. РФА конечных продуктов не проводился.

Четыре экспериментальные термограммы при разных давлениях кислорода получены в работе [131]. Распад фазы Y124 авторы отнесли к равновесию Y124-Y247, о чем свидетельствуют обозначения на диаграмме, однако, вид термограмм свидетельствует, что конечным продуктом распада была фаза Y123, на что указано в [14]. Поэтому мы также отнесли эти результаты к равновесию (1.4.3).

В [52] на кривых термоанализа видны два пика, удаляющихся при повышении давления. Авторы отнесли 4 точки к равновесию Y124-Y123 (2.5.4), 8 точек – к границе Y124-Y247 (2.5.3) и 5 точек - к Y247 - Y123 (2.5.2) в интервале температур 650-1000 °С и давлений кислорода от 10^{-3} до 10 атм. Точность первичных данных могла быть снижена при оцифровке результатов с графиков.

Таблица I.12. Экспериментальные данные о стабильности и равновесиях фаз
Y123-Y124 -Y247

<i>код серии</i>	<i>источник</i>	<i>метод исследования</i>	<i>Исследуемые равновесия, области</i>	<i>Интервалы температур (К), давлений (атм)</i>
ACL	[131]	ТГА	Y123-Y124	T = 900- 1140 К pO ₂ = 0.3 – 1 атм
ACO	[130]	ТГА	Y123-Y124	T = 1040- 1151К pO ₂ = 0.05 – 1 атм
ACH	[132]	Относительная электропроводность	Y123-Y124	T = 773 – 1073 К pO ₂ = 10 ⁻⁴ – 1 атм
ACM	[51]	ЭДС	Y123-Y124	T = 870- 1150 К pO ₂ = 1 атм
ACW, BCW, ABW	[52]	ТГА	Y123-Y124- Y247	T = 973-1273 К pO ₂ = 10 ⁻³ - 10 атм
BCC, ABC	[39]	ТГА	Y123-Y124- Y247	T = 1203 – 1273 К pO ₂ = 9 - 50 атм
BCKale	[133]	ЭДС	Y124-Y247	T = 850-1100 К pO ₂ = 1 атм
BSP, ABP	[38]	Отжиг + РФА	Y247	pO ₂ = 1 атм
TCO	[134]	Отжиг + РФА	Y124	T = 1123 К pO ₂ = 1 атм
TCWi, TBWi	[129]	Отжиг + РФА	Y124, Y247	T = 885 – 1036 °С pO ₂ = 10-150 атм
BCK, TAK, TBK	[56]	Отжиг + РФА	Y124-Y247 Y123, Y247	T = 700 – 1100 °С PO ₂ = 1 – 10 ³ атм
TSMu, TBMu, TAMu	[47]	Отжиг + РФА	Y123 Y124 Y247	T = 800-1000 °С pO ₂ = 0.5 – 4 атм.
TCA	[135]	Отжиг + РФА	Y124	T = 1088 К pO ₂ = 1 атм.
TCB	[10]	Отжиг + РФА	Y124	T = 1073 К pO ₂ = 1 атм.
TCT	[136]	Отжиг + РФА	Y124	T = 1073 К pO ₂ = 1 атм.
TCH	[132]	Отжиг + РФА	Y124	T = 1083 К pO ₂ = 1 атм.
TCP	[38]	Отжиг + РФА	Y124	T = 1088 К pO ₂ = 1 атм.

В одной из ранних работ [7] указывается область стабильности фазы Y247 между 10 и 30 атм при 930⁰С, Y124 – выше 30 бар при этой же температуре. Указанный интервал входит подмножеством в массив других экспериментальных данных, т.е. согласие неплохое, однако в работе не описан подробно метод и нет численных данных.

В виде дополнительной информации мы использовали по одной точке из работ [38, 129, 130, 132, 135, 136], учитывая этим условия синтеза рабочего образца. В работе [39] изучены по 4 точки для каждого из равновесий Y123-Y247, Y124-Y247.

Другой метод исследования – это установление фазового равновесия на основе метода электродвижущих сил (ЭДС). Электрохимическое измерение потенциала кислорода в ячейках с твердым кислород-ионным электролитом позволяет использовать метод для сложных оксидных систем. Тогда одним электродом служит чистый кислород (обычно при нормальном давлении), другим – исследуемая система. Для правильного отнесения процесса к потенциалобразующей реакции необходимо подтвердить косвенными методами (например, РФА) состав электрода в конце эксперимента.

В [51] методом ЭДС с кислород-ионным цирконий-иттриевым электролитом исследовалось равновесие (1.4.3). В качестве электрода использовали смесь фаз Y124 и Y123, что позволяет полагать, что линейная зависимость ЭДС относилась именно к равновесию фаз. В предварительных экспериментах ТГА и рентгенофазовом анализе продуктов установлено, что образующаяся фаза – Y123. Из параметров решетки вычислены индексы нестехиометрии кислорода x в фазе Y123. Обратимость процесса проверена при проведении температурного цикла. Мы использовали численные результаты работы в виде набора точек температура-давление, восстановленных из зависимости кислородного потенциала $\Delta\mu(\text{O}_2)$ от температуры.

Измеренные величины ЭДС в работе [133] численно очень близки к данным [51], электрохимическая ячейка была собрана с тем же циркониевым электролитом и кислородным электродом, однако, потенциал кислорода относится распаду по реакции (1.4.2). Состав исходной и конечной смесей фаз Y124, Y247 был подтвержден рентгенограммой, но синтез этих фаз

проводился из прекурсора Y123, из-за чего эта фаза также могла присутствовать в электроде. Авторы утверждают, что если бы фаза Y123 действительно оставалась, то на первом этапе протекала бы реакция (1.4.7) и в равновесной смеси все равно были бы фазы Y123 и Y247.



Автор [133] ссылается также на результаты термогравиметрического анализа [131], рассмотренные нами выше, поэтому при расчете рекомендованного решения мы относили данные этой работы к равновесию (1.4.3).

В работе [132] анализируются электрические свойства при разных давлениях и температурах. На основании изломов на кривых относительной электропроводности образцов авторы проводят границу равновесия фаз Y123 и Y124 в координатах температура – давление кислорода. Точность интерпретации данных снижена тем, что мы восстановили экспериментальные точки по приведенному авторами линейному уравнению зависимости давления кислорода от обратной температуры. Данные хорошо согласуются с [131, 130, 51]

Если отобразить все имеющиеся в литературе экспериментальные данные, относящиеся к этой части фазовой диаграммы, то будет видно, насколько они противоречивы и «размазаны», «облака» данных сильно перекрываются, и область стабильности фазы Y247 узкая и неопределенная. Так, на **Рис. 1.4.1.** показаны кружками все точки, в которых обнаружена фаза Y124, квадратами – фаза Y123, треугольниками – соответственно Y247. Линиями отмечены некоторые равновесия. Коды экспериментальных серий соответствуют **Табл. I.12.**

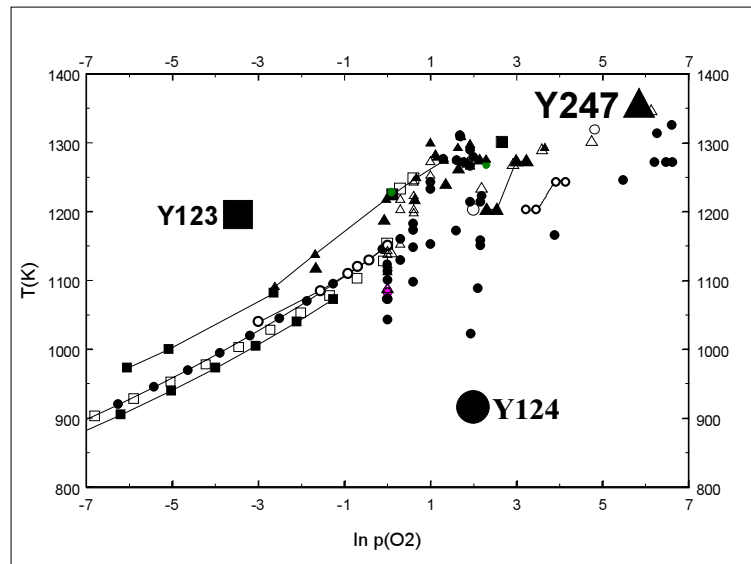


Рис. 1.4.1. Экспериментальные данные расположения фаз Y123, Y124, Y247 на фазовой диаграмме (квадраты – данные разных авторов о фазе Y123, кружки – о фазе Y124, треугольники обозначают фазу Y247).

Результаты экспериментов мы проанализировали отдельно по каждому из равновесий.

На **Рис. 1.4.2** показано равновесие (1.4.1). Прерывистая линия – рассчитанное решение. Можно выделить две группы экспериментов, которые согласуются внутри группы, но сильно отличаются от данных другой группы. Так, относительно равновесия, определенного в [52] (серия АВW на рис 1.4.2.) «правильно» располагаются серии ТАК1, ТВК1), ТАМу, ТВМу [47], ТВWi [129], а равновесия, обозначенные АВС, АВР согласуются между собой и с ТАК, но расходятся с первой группой.

Анализ равновесия (1.4.2.) проведен на **Рис.1.4.3**. Здесь также наблюдается противоречие групп данных. Серии ВСР и ВСС неплохо согласуются с ТВМу, ТВК1, ТСК и противоречит ВСW, ТСWi и ТСМу, которые согласованы друг с другом. Рекомендованное решение – рассчитанная линия – проходит ближе к первой из групп данных.

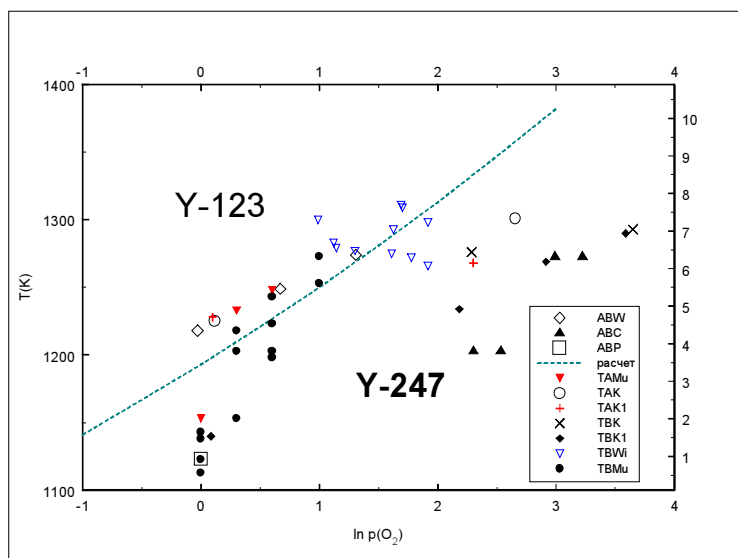


Рис. 1.4.2. Фрагмент фазовой диаграммы с равновесиями фаз Y123-Y247.

Точки – экспериментальные данные различных авторов, линия – расчет равновесия.

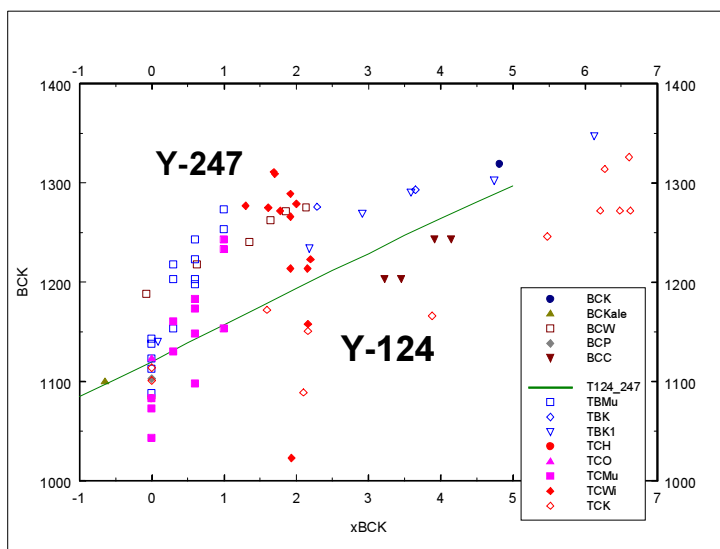


Рис. 1.4.3. Фрагмент фазовой диаграммы с равновесиями фаз Y124-Y247.

Точки – экспериментальные данные различных авторов, линия – расчет равновесия.

Анализ равновесия (1.4.3.) проведен на **Рис. 1.4.4.**

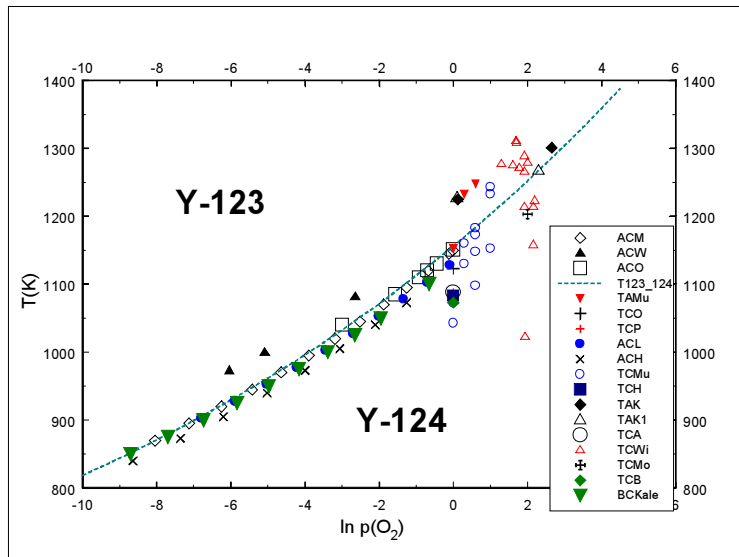


Рис. 1.4.4. Фрагмент фазовой диаграммы с равновесиями фаз Y123-Y124.

Точки – экспериментальные данные различных авторов, линия – расчет равновесия.

В этой части диаграммы разброс данных значительно меньше. В области давлений до 1 атм все данные неплохо согласуются, и точки [133] хорошо соотносятся с равновесием Y123-Y124. При давлениях выше 1 атм можно рассматривать продолжение линии равновесия как метастабильное, и условия синтеза фаз Y124, Y123 в большинстве попадают в «правильные» области относительно метастабильного равновесия.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ФАЗ

2.1. Термодинамическое моделирование свойств сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O

Последнее время для изучения фазовых равновесий в различных системах широко используют методы согласования термодинамических свойств и фазовых равновесий (используется также название «оптимизация термодинамических данных»). Сущность этого подхода заключается в поиске таких формул для энергий Гиббса фаз системы, которые адекватно описывают всю имеющуюся экспериментальную информацию, как по термодинамическим свойствам фаз, так и по фазовым равновесиям в системе. Найденные модели не только позволяют рассчитывать неизученные экспериментально участки фазовой диаграммы системы или термодинамические свойства составляющих ее фаз, но и дают возможность предсказывать свойства многокомпонентной системы, если «оптимизированная» подсистема является ее частью.

Обычно в качестве характеристической функции, которая описывает каждую из фаз, присутствующих в рассматриваемой подсистеме, выбирают стандартную энергию Гиббса образования фазы $\Delta_f G^0$, тогда термодинамические функции, такие как энтальпия образования, теплоемкость, энтропия, парциальные свойства кислорода, получаются согласно формулам:

$$\Delta_f H^0 = -T^2 \{[\partial \Delta_f G^0(T, \Theta)/T] / \partial T\}_\Theta \quad (2.1)$$

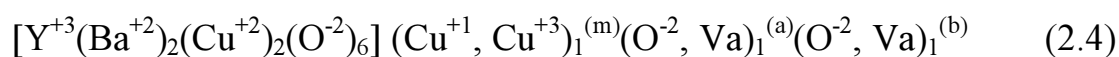
$$\Delta_f S^0 = -\{\partial \Delta_f G^0(T, \Theta) / \partial T\}_\Theta \quad (2.2)$$

$$C_p^0 = (\partial H^0(T, \Theta) / \partial T)_p \quad (2.3)$$

и т.д.

Модель фазы Y123, основанная на теории подрешеток, была разработана впервые в [15-17]. Мы воспользовались ею без изменений, поэтому приведем лишь краткое описание вывода выражения для энергии Гиббса фазы Y123.

Фаза $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ имеет перовскитоподобное строение со слоистой структурой, которую можно изобразить в виде последовательности слоев $(CuO_z)(BaO)(CuO_2)(Y)(CuO_2)(BaO)$. За растворение избыточного по отношению к индексу 6 в формуле соединения кислорода в структуре и за упорядоченность фазы, отвечает только один из трех Cu-O слоев, так называемая базовая плоскость. Остальные слои в процессе упорядочения кислорода не участвуют, и стехиометрическую формулу фазы можно записать в виде:



Далее будем рассматривать взаимодействие атомов в базовой плоскости, образованной катионами меди и анионами кислорода в подрешетках a и b или вакансиями (соответственно Va в подрешетках a и b). Заселенность подрешеток (a) и (b) одинакова в тетрагональной модификации, в орторомбической - подрешетка (b) богаче кислородом.

Для описания заселенности подрешеток кислородом и процесса упорядочения фазы, которому отвечает фазовый переход 2-го рода, вводится дополнительный внутренний термодинамический параметр - параметр порядка x , равный

$$x = (y_O^{(b)} - y_O^{(a)})/2 = z/2 - y_O^{(a)} \quad (2.5)$$

x равен нулю в тетрагональной фазе и отличен от нуля в орторомбической модификации. Параметр порядка может изменяться в пределах значений $0 \leq x \leq z/2$.

Такая модель, если рассматривать энергию взаимодействия и смешения анионов, катионов и вакансий, приводит к следующей формуле для энергии Гиббса образования фазы Y123 согласно реакции (1.1.1):

$$\begin{aligned} \Delta_{ox}G(T, z, x) = & g_1(T) + g_2(T)z + z(1 - z)\sum_i a_i(T)(1 - z)^i + (c^2 - x^2)\sum_i b_i(T)(1 - z)^{i-1} \\ & + RT[(c + x) \ln (c + x) + (c - x) \ln (c - x) + (1 - c + x) \ln (1 - c + x) \\ & + (1 - c - x) \ln (1 - c - x) + z \ln z + (1 - z) \ln (1 - z)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Энергия Гиббса образования фазы, записанная таким образом, является функцией температуры T , состава z и параметра порядка x . Для удобства записи введена переменная $c = z/2$.

g_1 , g_2 , a_i , b_i – здесь неизвестные функции температуры, которые определяются из калибровки модели по экспериментальным данным.

Внутренний параметр порядка x определяется из дополнительного уравнения

$$(\partial\Delta_{ox}G/\partial x)_{T,z} = 0 \quad (2.7)$$

Функции $g_1(T)$, $g_2(T)$, $a_i(T)$, $b_i(T)$ имеют зависимость от температуры вида (2.8) согласно [137]

$$a_i(T) = A_{ai} + B_{ai} T + C_{ai} T \ln T + D_{ai} T^{0.5} + E_{ai} T^1 + F_{ai} T^2 \quad (2.8)$$

коэффициенты которых неизвестны и различаются для этих четырех функций. Общее число неизвестных параметров выражения (2.6) будет складываться из неизвестных всех функций типа (2.8).

Другие термодинамические функции получаются, если уравнения (2.1.) - (2.3) применить к (2.6)

$$\Delta_{ox}H^0 = -T^2 \{[\partial\Delta_{ox}G^0(T, z, x)/T]/\partial T\}_{z,x} \quad (2.9)$$

$$\Delta S^0 = -\{\partial\Delta_{ox}G^0(T, z, x)/\partial T\}_{z,x} \quad (2.10)$$

$$\Delta C_{pz} = \{\partial\Delta_{ox}H^0(T, z, x)/\partial T\}_{z,x} + \{\partial\Delta_{ox}H^0(T, z, x)/\partial x\}_{T,z} \{\partial x_{eq}(T, z)/\partial T\}_z \quad (2.11)$$

$$\ln \{p(O_2)/p^0\} = 2\Delta G'_O/RT \quad (2.12)$$

Из равенства (2.12) следует развернутое выражение для парциальных свойств кислорода:

$$\begin{aligned} \Delta g_O = RT/2 \ln p_{O_2} = & g_2(T) + (1-2z)\Sigma a_i(T) (1-z)^i - z(1-z)\Sigma(I-1)a_i(T) (1-z)^{i-1} + \\ & + c \Sigma b_i(T) (1-z)^{i-1} - (c^2 - x^2)(I-1)\Sigma b_i(T) (1-z)^{i-2} + \\ & + RT/2 \ln [(c+x)(c-x)]/[(1-c+x)(1-c-x)] + RT \ln [z/(1-z)] \end{aligned} \quad (2.13)$$

Температура фазового перехода 2-го рода вычисляется из

$$(\partial^2 \Delta_{ox} G / \partial x^2)_{T,z|x=0} = 0 \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14), полученное в нашем случае из (2.6), не имеет аналитического решения, и решается численно в пределах значений $0 \leq x \leq z/2$.

Моделирование функций на основе полученных выражений сводится к нахождению числа и значений неизвестных коэффициентов выражений (2.8), которые являются частью модели (2.6).

Гомологи фазы Y123 – фазы Y124 и Y247, имеют похожее слоистое строение, поэтому полученное для энергии Гиббса фазы Y123 выражение можно после незначительной модификации использовать и для них .

Строение базовой плоскости, отвечающей за растворимость кислорода в твердых растворах Y123 и Y247, принимается одинаковым. Поэтому зависимость энергии Гиббса образования фазы $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ из оксидов (по реакции (1.1.2)) от состава по кислороду w имеет похожий вид и записывается так:

$$\begin{aligned} \Delta_{ox} G(T, w) = & g_1(T) + w g_2(T) + w(1-w) \Sigma a_i(T)(1-w)^{i-1} + \\ & + 2 RT \{w \ln w + (1-w) \ln(1-w)\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Отсутствие параметра порядка и функций b_i объясняется отсутствием фазового перехода второго рода в этой фазе. Таким образом, термодинамические функции Y247 «гладкие» в интервале изменения состава w от 0 до 1 и температур от 250 до 1200 К.

Функции $g_1(T)$, $g_2(T)$, $a_1(T)$ также, как и для Y123, зависят от температуры аналогично функциям (2.8) со своими неизвестными коэффициентами.

Фаза $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$, как уже упоминалось, в разделе 1.1., представляет собой индивидуальное соединение, поэтому ее термодинамическую модель можно записать как энергию Гиббса образования фазы из оксидов (по реакции (1.1.3))

$$\Delta G_{\text{ox}}^0(T) = A + B T + C T \ln T + D T^{0.5} + E T^{-1} + F T^{-2} \quad (2.16)$$

Температурные зависимости энергий Гиббса оксидов CuO, BaO, Y_2O_3 , от которых отсчитывались энергии Гиббса образования фаз, также имели вид (2.16), коэффициенты этих зависимостей взяты из [138].

2.2. Уравнения состояния фаз Y123, Y124, Y247, зависимость свойств от давления

Рассмотренные выше модели не учитывают зависимость энергии Гиббса твердой фазы от внешнего давления. Однако такое приближение может быть недостаточным по ряду причин. Так, существуют работы, в которых термодинамические свойства фаз измерены при повышенных внешних давлениях (например, парциальные свойства кислорода изучались в [112], [134] при давлениях чистого кислорода, а следовательно, и общем внешнем давлении 11-50 атм.), и они не могут быть удовлетворительно описаны в рамках приближения независимости энергии Гиббса от P . Далее, успешный синтез фаз Y124 и Y247 проходит при высоких давлениях (около 200 атм.), поэтому следует ожидать, что область стабильности этих фаз зависит от внешнего давления, как следствие зависимости их энергии Гиббса от внешнего давления.

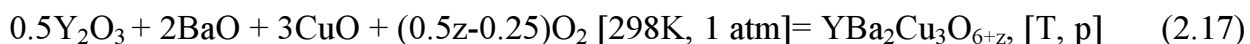
И, наконец, техническая задача получения ВТСП в виде тонких пленок приводит к необходимости реализации идеи подобия эпитаксиального слоя и объемного монокристалла, деформированного такими же напряжениями, что и эпитаксиальный слой на границе с подложкой. Величина и направление возникающих деформаций могут быть оценены из кристаллических структур недеформированных граничащих фаз и упругих констант объемных монокристаллов. Дальнейший расчет фазовых равновесий с учетом влияния напряжений на термодинамические свойства веществ позволит определить условия стабильности эпитаксиального слоя данного сверхпроводника. Таким образом, предполагаемая модель использует данные о структурных, механических и термодинамических свойствах веществ. Основными данными, необходимыми для расчетов свойств и условий равновесия

эпитаксиальных слоёв, в такой модели являются термодинамические функции объемных фаз. Отличие свойств вещества в эпитаксиальном слое от этого стандарта, если оно имеет место, выражается малой поправкой к фундаментальному уравнению объемной фазы.

Следует отметить, что во всех опубликованных к настоящему времени работах по термодинамике эпитаксий, свойства веществ в эпитаксиальных слоях отождествляются с их свойствами в объемных фазах. Поэтому на основе существующих подходов нельзя объяснить экспериментальных фактов появления на подложках фаз, которые не стабильны при тех же условиях в объемных образцах. Тем более нельзя предвидеть возможности появления таких фаз. Предлагаемая модель лишена этих недостатков, но платой за это является её усложнение и необходимость знать и использовать в расчётах помимо обычных термодинамических свойств (энтальпий и энтропий) также упругие и объемные (плотностные) характеристики кристаллов.

В данной главе речь пойдет об учете влияния изотропного, гидростатического давления на равновесные свойства фазы Y123.

В предыдущей главе мы рассматривали стандартное изменение мольной энергии Гиббса в реакциях образования сверхпроводящих фаз Y123 (1.1.1), Y124 (1.1.2), Y247 (1.1.3). Однако ничто не мешает нам описывать другой процесс образования фазы, например, Y123, когда продукт реакции находится при заданном давлении P , равном 1 атм или отличном от него.



Обоснованием такой замены может быть то, что не все экспериментальные данные соответствуют стандартным условиям. Многие измерения выполнялись при общем давлении в системе менее 1 атм, а некоторые - при давлении в несколько десятков атмосфер.

В основу выводов, уточняющих решение, положено термодинамическое соотношение между стандартной и нестандартной энергиями Гиббса образования фазы Y123, ее мольным объемом V_m и давлением P :

$$\Delta_{\text{ox}}G(T,P,z,x) = \Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x) + \int_{p^0}^P V_m(T,P,z,x)dP. \quad (2.18)$$

Функция, расположенная в (2.18) слева, отличается от соответствующей стандартной функции в (2.6.) тем, что из всех участников реакции (2.17) только фаза Y123 находится под нестандартным давлением P . Поэтому

$$\Delta_{\text{ox}}G(T,P,z,x) - \Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x) = G(T,P,z,x) - G^0(T,z,x)$$

При постоянном давлении $P=P^0$ справедливо решение (2.6) Для получения следующих приближений использовалось уравнение, аналогичное (2.6), но в его левой части функция $\Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x)$ заменялась на $\Delta_{\text{ox}}G(T,P,z,x)$, а функции Δg_1 , Δg_2 , a_i , b_i справа считались зависящими не только от температуры, как в (2.8), но и от давления. Например, функция $a_i(T,P)$ имела следующий вид:

$$a_i(T,P) = A_{ai} + B_{ai}T + C_{ai}T \ln T + D_{ai}T^{0.5} + V_{ai} e^{\alpha_{ai}T} (1 - e^{\beta_{ai}(P^0 - P)}) / \beta_{ai}, \quad (2.19)$$

где к четырем неизвестным параметрам A_{ai} , B_{ai} , C_{ai} и D_{ai} из (2.8) добавлялись еще три: V_{ai} , α_{ai} и β_{ai} (численные значения параметров зависят от принятой размерности давления, которое в этой работе выражалось в атм). Выражение (2.19) легко получается интегрированием по частям каждого слагаемого из (2.18.) при условии постоянства производных объема, то есть термических коэффициентов:

$$\alpha = 1/V_0 (\partial V / \partial T)_{P = \text{const}} \quad (2.20)$$

$$\beta = - 1/V_0 (\partial V / \partial P)_{T = \text{const}} \quad (2.21)$$

Для интегрирования с учетом зависимостей термических коэффициентов от температуры, давления, состава, нужно определиться с

видом таких зависимостей, но обычно тонких экспериментов, позволяющих ее определить, нет.

Все другие термодинамические свойства можно получить из описанного модифицированного уравнения (2.6.) с использованием обычных термодинамических соотношений. Например, энтропия раствора

$$S(T,P,z,x) = S^0(T,z,x) - R * \{ V_{g1} e^{\alpha_{g1} T} [1 - e^{\beta_{g1}(P^0 - P)}] \alpha_{g1} / \beta_{g1} + z V_{g2} e^{\alpha_{g2} T} [1 - e^{\beta_{g2}(P^0 - P)}] \alpha_{g2} / \beta_{g2} + z(1-z) \sum_i V_{ai} e^{\alpha_{ai} T} [1 - e^{\beta_{ai}(P^0 - P)}] \alpha_{ai} (1-z)^{i-1} / \beta_{ai} + (c^2 - x^2) \sum_i V_{bi} e^{\alpha_{bi} T} [1 - e^{\beta_{bi}(P^0 - P)}] \alpha_{bi} (1-z)^{i-1} / \beta_{bi} \}. \quad (2.22)$$

Таким образом, выбранная модель приводит к следующему термическому уравнению состояния фазы Y123:

$$V_m(T,P,z,x)/R = V_{g1} e^{\alpha_{g1} T + \beta_{g1}(P^0 - P)} + z V_{g2} e^{\alpha_{g2} T + \beta_{g2}(P^0 - P)} + z(1-z) \sum_i V_{ai} e^{\alpha_{ai} T + \beta_{ai}(P^0 - P)} (1-z)^{i-1} + (c^2 - x^2) \sum_i V_{bi} e^{\alpha_{bi} T + \beta_{bi}(P^0 - P)} (1-z)^{i-1}. \quad (2.23)$$

Это уравнение позволяет, в принципе, моделировать эффекты, связанные с фазовым превращением второго рода между тетрагональной и орторомбической модификациями фазы Y123, то есть описывать излом на кривой зависимости мольного объема от кислородного индекса z и скачки термических коэффициентов при таком превращении. Для проявления указанных эффектов необходимо, чтобы один из параметров V_{bi} имел значение, отличающееся от нулевого. Однако, экспериментальная точность измерения объемов, как правило, бывает недостаточна, чтобы определить хотя бы один значимый коэффициент V_b .

Уравнение состояния конденсированной фазы в таком виде соответствует уравнению Мурнагана [139-140].

К тому же приближению (2.21.) сводится вывод автора [140], который на основании анализа экспериментальных рентгенографических данных рассчитывает постоянные величины для модуля упругости образцов Y123.

Как будет показано далее (см. **Главу 4**), в результате проведенных расчетов уравнение состояния фазы Y123 выражается формулой

$$V_m(T, P, z, x)/R = V_{g1} e^{\alpha g_1 T + \beta g_1 (P^0 - P) + z V_{g2}}, \quad (2.24)$$

В еще более грубом приближении независимости мольного объема от температуры и давления можно пользоваться следующим выражением

$$V_m(z)/R = V_{g1} + z V_{g2}, \quad (2.25)$$

В главе 4 также будет показано на примере фазы Y123, что это приближение неплохо описывает экспериментальные данные в пределах до 1000 атм, для фаз Y124 и Y247 мы применяли именно это приближение из-за отсутствия экспериментальных данных о термических коэффициентах.

Для энергии Гиббса фазы Y124 использовалось следующее описание:

$$\Delta_{ox} G^{Y124}(T, P) = A + B T + C T \ln T + D T^{0.5} + V (P - P^0) \quad (2.26)$$

а для нестехиометрической фазы Y247 – выражение

$$\begin{aligned} \Delta_{ox} G^{Y247}(T, w, P) = & g_1(T) + V_1(P - P^0) + w \{g_2(T) + V_2(P - P^0)\} + \\ & + w(1 - w) \sum a_i(T) (1 - w)^{i-1} + 2 RT \{w \ln w + (1 - w) \ln(1 - w)\} \end{aligned} \quad (2.27)$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Измерение энтальпии образования фазы $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ методом калориметрии растворения

3.1.1. Характеристики образцов

Образец керамики $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$ был синтезирован в лаборатории физики твердого тела, ETH, CH-8093, Цюрих, J. Karpinski и E. Kaldis по методике, подробно описанной в [141]. Исходными материалами служили $YBa_2Cu_3O_7$ и CuO , взятые в стехиометрических количествах. Смесь выдерживали в течение 42 часов при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 20бар, затем 24 часа при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ и $p(O_2) = 116\text{ bar}$.

Индекс нестехиометрии по кислороду $w = 0.916 \pm 0.002$ определяли волюмометрически [142]. Метод волюмометрического анализа основан на измерении объема газообразного кислорода, выделяющегося при растворении образца в азотной кислоте и позволяет определить среднюю формальную валентность меди в соединении и рассчитывать кислородный индекс w .

Чистота и однофазность образца контролировалась рентгенофазовым анализом, который проводился в камере Гинье-Вольфа с использованием германия в качестве внутреннего стандарта. Фаза была проиндицирована в пространственной группе $Ammm$ с параметрами решетки $a=3.8330\text{ \AA}$, $b=3.8780\text{ \AA}$, $c=50.593\text{ \AA}$, что согласуется с данными работ [57] (3.8309 , 3.8765 , 50.593 \AA соответственно при $w=15.0$), и [54] - (3.842 , 3.879 , 50.52 \AA при $w = 14.90$).

3.1.2. Характеристики прибора

При измерении энтальпии многих реакций, протекающих в жидкой среде, возникает необходимость проведения эксперимента в условиях герметизации. Так, в нашем случае особенностью изучаемого процесса были:

- 1) летучесть и высокая реакционная способность соляной кислоты;
- 2) выделение газообразных продуктов реакции.

Нами использовался герметичный калориметр с изотермической оболочкой, описанный в [143-144], в котором перемешивание реагирующих веществ достигается за счет покачивания калориметрического сосуда. Калориметрическая установка подобного типа отвечает требованиям прецизионной аппаратуры. Герметичность калориметрического сосуда гарантирует установление теплового равновесия между выделяющимся газом и раствором калориметрической жидкости, предотвращает потери тепла и мелких частиц жидкости, уносимых выделяющимся газом, позволяет избежать испарения калориметрической жидкости.

Принципиальная схема калориметрической установки представлена на **Рис. 3.1.1.**

Калориметрический сосуд представляет собой стакан 1 объемом 80 мл, изготовленный из титана, с крышкой 2. Герметизация сосуда производится при помощи накидного кольца и мембраны 3 толщиной 1 мм из полиэтилена, служащей также для передачи усилия внутрь калориметрического сосуда для разбивания ампулы. Через середину мембраны проходит титановый стержень. Наружная часть стержня выходит через отверстие в металлической крышке и заканчивается тефлоновым наконечником 5, внутренняя часть заканчивается резьбой, на которую навинчивается система 4 для крепления ампул, в которые помещается исследуемое вещество. При надавливании на тефлоновый наконечник извне происходит прогиб мембраны, при этом ампулы разбиваются о дно сосуда без нарушения герметичности системы.

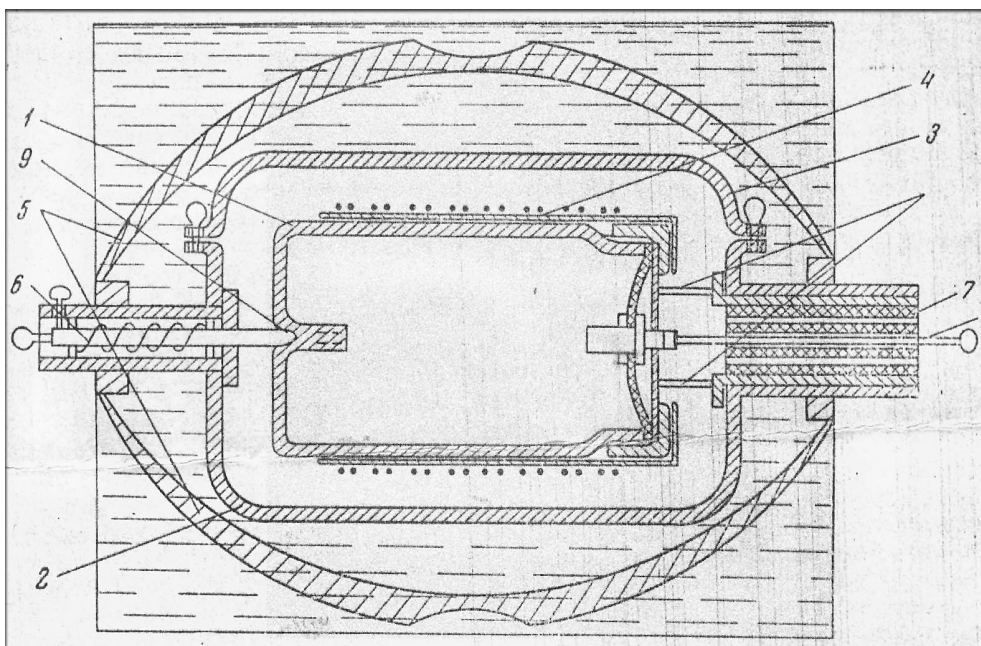


Рис. 3.1.1. Общий вид калориметра.

- 1 – калориметрический сосуд;
- 2- гнездо калориметра;
- 3 - крышка гнезда;
- 4 - тонкостенный цилиндр, на поверхность которого намотаны термометр сопротивления и нагреватель;
- 5 – круговая мешалка для перемешивания воды в оболочке;
- 6 – пружина для фиксации костяного стержня;
- 7 – пластмассовый стержень с отверстиями для подводящих проводов и штока;
- 8 – шток для разбивания ампул;
- 9 – костяной стержень для крепления в гнезде калориметрического сосуда.

Калориметрический стакан объемом 80 мл и устройство для разбивания ампул изготовлены из титана, при этом ранее было показано, что материал не реагирует с используемой кислотой.

Калориметрический сосуд помещают в плотно пришлифованный к нему калориметрический стакан, состоящий из двух тонкостенных латунных цилиндра, на внешнюю боковую поверхность цилиндра бифилярно намотаны (внутри выточенной рубцевой канавки) нагреватель и термометр сопротивления. Калориметрический сосуд в собранном виде закрепляется в горизонтальном положении в герметично закрывающемся гнезде калориметра. Гнездо помещается в водяную оболочку. Термостатирование воды в оболочке осуществляется при помощи малоинерционного нагревателя, реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра с точность $5 \cdot 10^{-3}$ К.

Покачивание калориметрического сосуда осуществляется синхронным мотором при помощи кривошипного механизма, совершающего 31 качание в минуту на угол 180° . Это обеспечивает хорошее перемешивание калориметрической жидкости.

Подъем температуры в опыте измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему (**Рис. 3.1.2**).

Три плеча моста имеют известные сопротивления $R_1 = 85,96$ Ом, $R_2 = 86,08$ Ом, $R_3 = 253,32$ Ом. К третьему плечу параллельно подсоединен магазин сопротивлений R_4 . Четвертым плечом является медный термометр сопротивления R_t ($R_{t,298.15} = 223.80$ Ом), включенный в мостовую схему так, чтобы исключить сопротивление подводных проводов. Ток, идущий через термометр, равен $5 \cdot 10^{-3}$ А. В качестве нуль-инструмента используется микровольтмикроамперметр Ф-116/2, к выходу которого подключен автоматический одноканальный самопишущий потенциометр КСП-4,

записывающий изменение температуры в течение всего опыта. Скорость движения ленты самописца 2400 мм/час.

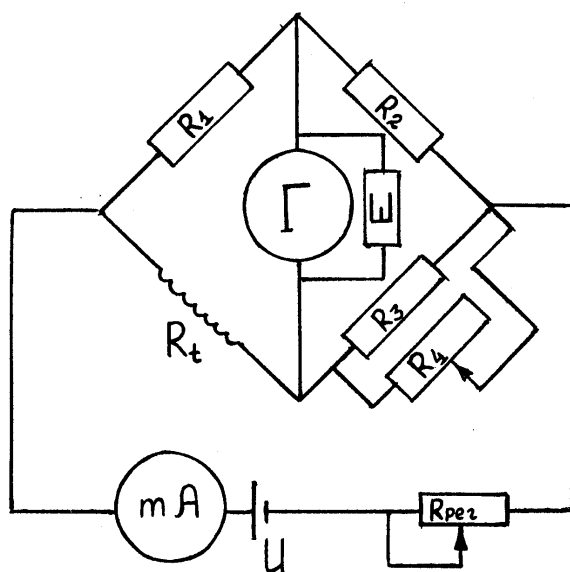


Рис 3.1.2. Мостовая схема для измерения сопротивления медного термометра

R_1, R_2 – плечи равного сопротивления;

R_t – медный термометр сопротивления

R_3 – постоянная часть переменного тока;

R_4 – магазин сопротивлений;

Γ – микровольтмикроампервеберметр Ф-116/2

Ш – шунт;

$R_{\text{рег}}$ – регулировочное сопротивление.

Термометрическая чувствительность установки при нагрузке термометра током 4.5 мА составляет $3 \cdot 10^{-5}$ Ом/мм ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$ К/мм) шкалы КСП-4. Шкала проградуирована в единицах сопротивления термометра, что позволяет определять температуру в каждый момент измерения по формуле (3.1).

$$R_t = (R_1/R_2) * R_3 * R_4 / (R_3 + R_4) \quad (3.1)$$

Градуировка калориметра. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом: через нагреватель калориметра пропускали определенный ток и измеряли вызванное введенной электрической энергией изменение температуры калориметрической системы.

Для измерений использовали соответствующую потенциометрическую схему (рис. 3.1.3), суммарная погрешность определения введенной электрической энергии не превышала сотые доли процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R=1,0000$ Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р 362-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф5080 с точностью $1 \cdot 10^{-3}$ с.

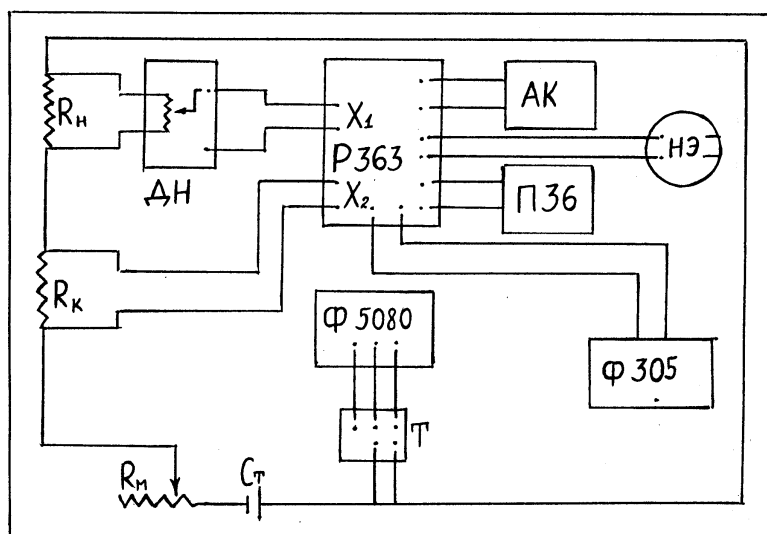


Рис. 3.1.3. Блок схема измерения мощности нагревателя

(R_n – нагреватель калориметра; ДН – делитель напряжения; R_k – образцовая катушка; Р363-2 – потенциометр; П36 – блок питания потенциометра; Ф-305 – усилитель потенциометра; АК – блок автокомпенсации; НЭ – нормальный элемент; Ф5080 – частотомер – хронометр; Т – тумблер одновременного включения тока в нагреватель и в Ф5080; Ст – стабилизатор; R_m – магазин сопротивлений).

Количество теплоты, введенной в калориметр, вычисляется по формуле:

$$Q' = (U_k/R_k - U_x/R_x) * U_x * (R_d/R_x) * \tau \quad (3.2)$$

где U_k - среднее значение напряжения на образцовой катушке, В;

R_k - сопротивление образцовой катушки, Ом;

U_x - среднее значение измеряемого напряжения на делителе, В;

R_x - сопротивление той части делителя, с которой снималось падение напряжения, Ом;

R_d - общее сопротивление делителя, Ом;

τ - время пропускания тока через нагреватель, с.

Тепловое значение калориметра вычисляется по формуле:

$$W = Q' / \Delta R \quad (3.3)$$

где Q' - количество энергии, введенной в калориметр, Дж;

ΔR - исправленный подъем температуры в опыте, который рассчитывается по формуле (3.4):

$$\Delta R = R_n - R_o + \delta \quad (3.4)$$

R_o , R_n - сопротивления термометра при начальных и конечных температурах главного периода (Ом);

δ - поправка на теплообмен, которая рассчитывается по формуле Реньо-Пфаундлера-Усова:

$$\delta = (V_n - V_o) / (\Theta_n - \Theta_o) [(R_o + R_n) / 2 + \sum R_i - n \Theta_o] + n V_o \quad (3.5)$$

V_o , V_n - ходы температуры в начальном и конечном периодах;

Θ_o , Θ_n - сопротивления термометра, соответствующие средним температурам начального и конечного периодов;

R_i - значения сопротивления термометра в главном периоде, кроме последнего;

n - число временных отрезков (30сек.) в главном периоде.

В нашем опыте было найдено тепловое значение калориметрической системы при наполнении калориметра 55.00 ± 0.005 г 1.07 н. соляной кислоты. Оно было равным среднему значению в серии из пяти опытов:

$$W = 344.55 \pm 0.25 \text{ Дж/Ом.}$$

При этом погрешность измерений выражается в виде 95%-ного доверительного интервала:

$$\delta = \pm t_{0.05} \sqrt{\sum (W_i - W_{av})^2 / k(k-1)} \quad (3.6)$$

$t_{0.05}$ - двусторонний критерий Стьюдента для $k-1$ степеней свободы;

$(W_i - W_{av})$ - отклонение измерения от средней величины;

k - число измерений.

Для проверки надежности используемой аппаратуры и методики обработки экспериментальных данных калориметрическая установка неоднократно подвергалась тестированию. Энтальпия растворения KCl в бидистиллированной воде при 298.15 К была определена (17.44 ± 0.03) кДж/моль для конечного раствора молярности 0.027, что хорошо согласуется с сертифицированным значением: 17.43 ± 0.02 кДж/моль [145].

3.1.3. Методика проведения эксперимента. Экспериментальное определение энтальпии образования образца $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ проводилось методом растворения его в 1.07 н соляной кислоте.

Подбор условий эксперимента производили в серии предварительных опытов. Используемая кислота должна быть по возможности более разбавленной, иначе тепловой эффект разбавления достигнет значительной величины. При этом растворение образца не должно продолжаться длительное время, чтобы не снижать точности регистрации и интегрирования температурного хода в главном периоде.

Кислоту приготавливали разбавлением стандартизированной HCl марки “о.ч.” бидистиллированной водой, электропроводность составляла - $6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$.

Тонкостенную стеклянную ампулу заполняли измельченным порошком керамики Y247 в сухой камере в атмосфере азота. Взвешивание производили на аналитических весах марки “Sartorius” с точностью 10^{-5} г. После заполнения ампулы горлышко закрывали пробкой из смеси парафина и плицеина, осторожно оплавливали и помещали в держатель внутри калориметра. В начале главного периода ампула с веществом разбивается о дно сосуда, что достигается за счет прогиба мембраны при нажатии на стержень.

Определение энтальпии реакции $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.916}$ с 1.07 н HCl при 298.15K проводили в пяти опытах.

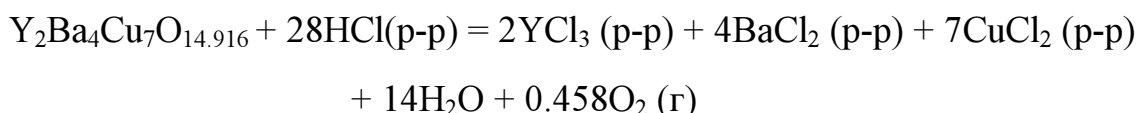
Количество теплоты, выделившееся в опыте в процессе растворения, рассчитывается следующим образом:

$$Q = W \Delta R \quad (3.7)$$

Поскольку наш эксперимент проходил при постоянном объеме реактора, то тепловой эффект процесса есть изменение внутренней энергии реакции ΔU_v . Чтобы пересчитать данную величину к изменению энтальпии в реакции растворения $\Delta_r H^0$, используем следующее термодинамическое соотношение:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + p\Delta V = \Delta_r U^0 + \Delta nRT \quad (3.8)$$

Изменение числа молей газообразного продукта равно $\Delta n = 0.458$ согласно реакции:



Расчет энтальпии реакции растворения дан в **Табл. III.1.**

После статистической обработки результатов согласно формуле (3.6.) стандартное отклонение среднего значения было найдено равным $\delta = 1.14$,

соответствующее отклонение с учетом критерия Стьюдента $\delta t_{0.05} = 3.16$ кДж/моль. Среднее значение энтальпии реакции таким образом определено:

$$\Delta_r H^0 = -1650.2 \pm 3.2 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица III.1. Результаты расчета энтальпии реакции $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ с 1.07 н HCl при 298.15 К .

R_n , Ом	ΔR , Ом	G, г	Q, Дж	$-\Delta U_v$, кДж/моль	$-\Delta_r H^0$, кДж/моль
223.60488	0.24624	0.07251	84.842	1650.55	1649.41
223.74416	0.30490	0.08975	105.053	1651.17	1650.03
223.59804	0.20360	0.05980	70.150	1654.80	1653.66
223.71102	0.21946	0.06473	75.615	1647.85	1646.71
223.76422	0.19025	0.05596	65.551	1652.40	1651.26

Тепловое значение калориметра $W = 344.55 \text{ Дж/Ом}$;

Молекулярный вес образца $M = 1410.6391 \text{ г/моль}$;

R_n - начальная температура главного периода;

ΔR - подъем температуры в главном периоде;

G - масса навески образца; Q - тепловой эффект реакции растворения.

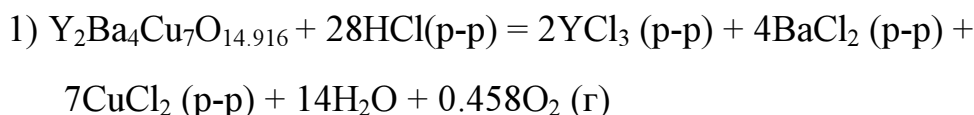
Экспериментальное определение энтальпии растворения образца металлического иттрия также проводилось методом растворения его в 1.07 н растворе соляной кислоты (результаты приведены в [146]).

3.1.4. Расчет энтальпии образования Y_247

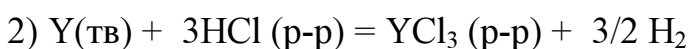
Полученные нами в экспериментах энтальпии реакций растворения образцов металлического Y и $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ позволяют рассчитать энтальпию образования ВТСП-керамики из элементов и соответствующих оксидов.

Термохимический цикл был составлен аналогично тому, который использовался при работе с фазой $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ [120, 121], поскольку объекты исследования являются гомологами.

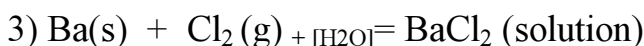
Расчет проводили по следующему термохимическому циклу с привлечением литературных данных [145, 147-149]:



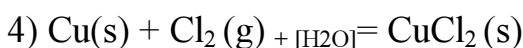
$$\Delta H_1 = -1650.2 \pm 3.2 \quad [\text{наст. работа}]$$



$$\Delta H_2 = (-732.50 \pm 0.84) \text{ кДж/моль} \quad [146]$$



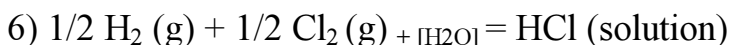
$$\Delta H_3 = (-867.34 \pm 1.60) \text{ кДж/моль} \quad [147]$$



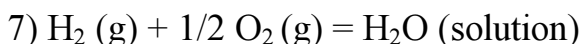
$$\Delta H_4 = (-215.56 \pm 1.38) \text{ кДж/моль} \quad [145]$$



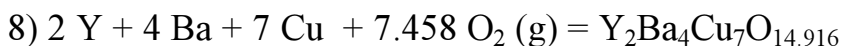
$$\Delta H_5 = (-41.07 \pm 0.84) \text{ кДж/моль} \quad [149]$$



$$\Delta H_6 = (-164.4 \pm 0.2) \text{ кДж/моль} \quad [148]$$



$$\Delta H_7 = (-285.85 \pm 0.04) \text{ кДж/моль} \quad [148]$$



$$\begin{aligned} \Delta H_8 &= \Delta_f H_m^0(Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}, \text{cr}, 298.15 \text{ K}) = \\ &= (-5465.7 \pm 14.2) \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Последняя величина получена комбинацией энтальпий реакций (1)-(7) и относится к реакции образования образца Y247 из элементов:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15}^0 &= \Delta H_8 = -\Delta H_1 + 2 \Delta H_2 + 4 \Delta H_3 + 7 \Delta H_4 + \\ &+ 7 \Delta H_5 - 22 \Delta H_6 + 14 \Delta H_7 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Суммарная погрешность величин рассчитывалась по методу накопления ошибок

$$\sigma = (\sum n^2 \sigma_i^2)^{1/2} \quad (3.10)$$

где σ_i - погрешность величин ΔH_i , n - частные производные сложной функции, в данном случае, коэффициенты реакции (3.9).

Для краткости в описании цикла состояния растворов заменены обозначением (p-p), хотя термохимический цикл составлен так, чтобы учесть тепловые эффекты, вызванные разбавлением кислоты в конечном растворе. Исходный раствор соляной кислоты имел следующее соотношение компонентов (p-p: 1 HCl : 50.62H₂O). Концентрации растворов солей подбирались таким образом, чтобы конечные состояния в реакциях 1), 2), 3), 5) были идентичными. При расчете величины энтальпии ΔH_8 мы также пренебрегали энтальпией смешения солянокислых растворов YCl₃, BaCl₂, CuCl₂, что довольно естественно при малых концентрациях хлоридов металлов.

Парциальные энтальпии воды и соляной кислоты в растворе (реакции 6) и 7)) были взяты из работы [148], в которой эти величины были рассчитаны из кажущихся молярных энтальпий образования раствора методом отрезков.

Рассчитанная выше энтальпия образования соединения из составляющих элементов является стандартной величиной, однако, в литературе часто используют энтальпию образования смешанных оксидов из простых оксидов.

Для расчета величины энтальпии образования Y₂Ba₄Cu₇O_{14.916} из составляющих оксидов мы использовали следующие стандартные энтальпии образования оксидов:

$$\Delta_f H^0(\text{BaO}) = - 548.02 \pm 1.97 \text{ кДж/моль} \quad [123]$$

$$\Delta_f H^0(\text{CuO}) = - 161.7 \pm 1.2 \text{ кДж/моль} \quad [124]$$

$$\Delta_f H^0 (Y_2O_3) = - 1919.4 \pm 2.8 \text{ кДж/моль} \quad [125]$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{ox} (Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}) = \Delta_f H^0(Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}) - 4 \Delta_f H^0(BaO) - \\ - 7 \Delta_f H^0(CuO) - \Delta_f H^0 (Y_2O_3) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Полученная величина энтальпии образования $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ из оксидов Y_2O_3 , BaO , CuO равна

$$\Delta_f H^{ox}_{298.15} = - 222.3 \pm 18.5 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, нами были найдены величины стандартной энтальпии образования соединения $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ и энтальпии образования фазы Y247 из соответствующих оксидов на основе экспериментального измерения энтальпии реакции растворения.

4. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Попытки согласования и предсказания термодинамических свойств фаз в системе Y-Ba-Cu-O делались и ранее. Так, работа [8] касалась согласования границ солидус-ликвидус в квази-тройной системе Y_2O_3 -BaO-CuO_x. В этой работе рассматривался только твердый раствор Y123, который авторы описывали как двух-подрешеточный регулярный раствор без фазового превращения O-T.

В 1995г. были рассчитаны несколько изотермических сечений диаграммы системы Y-Ba-Cu-O при давлении 1 атм на основании измеренных методом калориметрии растворяния энтальпий образования фаз [11]. Такие результаты не могут быть сопоставлены с фазовой диаграммой, поскольку одни энтальпии фаз не определяют их термодинамическую устойчивость, и для такого рода заключения надо знать энергии Гиббса фаз. Из всех существующих в системе Y-Ba-Cu-O тройных оксидов в этой работе были учтены только фазы Y123 и Y124, величины энтальпии растворяния фазы Y247 авторы не измеряли.

В работе [32] утверждается, что авторы провели согласование свойств Y123, однако конкретные результаты этого согласования не приводятся, не обсуждается метод расчетов и нет ссылок на публикации, в которых можно эта информация имеется.

Наше согласование опирается на работы [15-17] и является их развитием и логическим продолжением.

4.1. Согласование данных для фазы Y123

В данном разделе будет описана процедура и результаты согласования термодинамических данных фазы Y123, алгоритм выбора количества и

числовых значений коэффициентов термодинамической модели (2.6), обоснование которой изложено в подразделе 2.5.

Такое согласование возможно на основании обработки всего имеющегося набора экспериментальных данных для фазы в зависимости от термодинамических параметров - температуры, давления, состава фазы, - и внутреннего параметра порядка. Результаты нашей обработки опубликованы в [150].

Согласование основано на минимизации разницы между экспериментальными и расчетными значениями всех функций фаз, выраженных через одни и те же неизвестные параметры модели.

Поэтому задача совместной обработки экспериментальных данных в случае фазы Y123 сводится к следующей системе уравнений.

$$x^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2\ ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.1)$$

$$T_{\text{tr}}^{\text{exp}}_{ij} = F_i(pO_{2\ ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.2)$$

$$T_{\text{tr}}^{\text{exp}}_{ij} = F_i(z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.3)$$

$$z^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_i, pO_{2\ ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.4)$$

$$z^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2\ i}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.5)$$

$$\ln pO_{2\ ij}^{\text{exp}} = F_i(T_{ij}, z_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.6)$$

$$\ln pO_{2\ ij}^{\text{exp}} = F_i(T_i, z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.7)$$

$$H(O)^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.8)$$

$$\Delta H_f^{0\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.9)$$

$$\Delta G_f^{0\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2\ ij}, z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.10)$$

$$\Delta S^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.11)$$

$$C_p^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2\ ij}, z_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.1.12)$$

Как уже говорилось, индекс i обозначает экспериментальные серии; а j - каждое измерение, т.е. экспериментальные точки.

Здесь левая часть уравнения - Y_{ij}^{exp} - экспериментальное значение термодинамических функций, таких как теплоемкость и энтропия фазы, энтальпия и энергия Гиббса образования фазы, состав фазы по кислороду;

ε_{ij} - экспериментальные ошибки измерений;

F_i - математическая функция для данного свойства фазы Y_{123} (см. (2.9.- 2.12.)). Отметим, что функции F_i разные в каждом из уравнений, но все они имеют одни и те же аргументы - неизвестные параметры Θ , которые выражаются через постоянные A_i, B_i, a_i, b_i в уравнениях (2.6), (2.8.).

Не все из интересующих термодинамических свойств можно выразить через параметры Θ в явном виде. Например, при расчете индекса z при заданных температуре T и давлении кислорода p_{O_2} соответствующее уравнение

$$RT/2 \ln p_{O_2} = \Delta g_2(T) + (1-2z)\sum a_i(1-z)^{i-1} - z(1-z)\sum (i-1) a_i (1-z)^{i-2} + c \sum b_i(1-z)^{i-1} - (c^2 - x^2) \sum (i-1) b_i (1-z)^{i-2} + RT/2 \ln [(c+x)(c-x) / (1-c+x)(1-c-x)] + RT \ln [z/(1-z)] \quad (4.1.13)$$

не решается в аналитическом виде. Такие задачи решались численно методом Ньютона- Гаусса на каждом итерационном шаге оптимизации.

В предварительную обработку было включено около 3000 экспериментальных точек, в окончательную - 900 точек. В **Приложении 8.1** представлен весь объем экспериментального материала, включенного в обработку. Те экспериментальные серии, которые были признаны надежными на основании экспертного заключения и вошли в окончательную обработку, отмечены знаком + в четвертой графе.

Решение системы уравнений (4.1.1.) - (4.1.12) было проведено в рамках разработанной нами статистической модели систематических ошибок. Эта линейная относительно погрешности измерения модель представляет собой частный случай регрессионно-дисперсионной модели [151, 152] и описана в [150, 153]. Основная посылка для использования данной модели такова, в

случаях, когда используют данные **разнородных** экспериментов, экспериментальное отклонение не нормировано и неоднородно, и предположение случайного распределения погрешности здесь «не работает». Эксперименты, выполненные на разном оборудовании, разными авторами, наконец, по измерению разных величин, содержат систематическую ошибку, фактор которой можно и нужно оценивать.

Здесь приведем лишь основные уравнения и предположения относительно матрицы экспериментальных точек. Следующие очевидные утверждения лежат в основе метода:

- предполагается, что полная ошибка каждого измерения задается формулой (4.1.14).

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{r,ij} + \varepsilon_{a,i} + \varepsilon_{b,i} (X_{ij} - X_i) \quad (4.1.14)$$

где ε_{ij} - полная ошибка эксперимента, которая складывается из ошибки воспроизводимости $\varepsilon_{r,ij}$, систематической ошибки сдвига $\varepsilon_{a,i}$ и систематической ошибки поворота $\varepsilon_{b,i}$. Последняя отсутствует в тех случаях, когда измеряемая величина не зависит от параметра X_{ij} .

В результате, дисперсионная матрица имеет блок-диагональный вид (в отличие от МНК, где она содержит только диагональные члены). Блок матрицы состоит из дисперсий $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$ и $\sigma_{b,i}^2$ на диагонали и их ковариаций в качестве недиагональных элементов. Матрица составлена из i таких блоков по числу включенных серий: каждая экспериментальная серия характеризуется своими, постоянными внутри нее, значениями дисперсий случайной и систематической ошибок.

Согласно правилам математической статистики весовая матрица равна обратной дисперсионной матрице с точностью до константы: $\mathbf{W} = k \mathbf{D}(\varepsilon)^{-1}$

■ Делаются следующие предположения относительно систематических погрешностей:

- систематические ошибки постоянны внутри одной серии измерений, но меняются случайным образом от одного эксперимента к другому;

- ошибки сдвига и поворота есть случайные величины;

- математическое ожидание систематических ошибок обоих типов нулевое

$$M(\varepsilon_{a,i}) = 0, M(\varepsilon_{b,i}) = 0$$

В рамках этих предположений находим неизвестные параметры модели и неизвестные дисперсии ошибок $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$, $\sigma_{b,i}^2$ для каждой серии, а также корреляционные коэффициенты между параметрами.

Для анализа удобно пронормировать дисперсии систематических ошибок сдвига и поворота на дисперсию воспроизводимости, чтобы привести их к одной размерности, измерять в “числе раз воспроизводимостей”:

$$\gamma_{a,i} = \sigma_{a,i}^2 / \sigma_{r,i}^2; \quad \gamma_{b,i} = \sigma_{b,i}^2 / \sigma_{r,i}^2 \quad (4.1.15)$$

Величина $\gamma_{a,i}$ тогда становится безразмерной, а для того, чтобы $\gamma_{b,i}$ сделать также безразмерной, мы пронормировали ее на максимальный интервал параметра.

■ Для определения неизвестных дисперсий одновременно с неизвестными параметрами модели мы используем метод максимального правдоподобия, т.е. находим максимум функции правдоподобия L [154].

$$L = - \ln \{ \det [D(\varepsilon)] \} - \varepsilon^t D(\varepsilon)^{-1} \varepsilon \quad (4.1.16)$$

Строго говоря, функция максимального правдоподобия чувствительна к виду распределения величин, и используется только при нормальном распределении. В нашем случае мы не знаем функцию распределения

систематических ошибок, но полагаем, что оно близко к нормальному. Это разумное предположение, но метод в этом случае правильнее было бы назвать «максимальным квазиправдоподобием».

Отметим, что метод максимального правдоподобия включает в себя МНК как частный случай, если задать дисперсионную матрицу в диагональном виде и приписать значения дисперсий *a priori*.

В процессе оптимизации мы находим не только значения всех неизвестных параметров модели, но и численные значения дисперсий ошибок для каждого эксперимента *i*. Группировка экспериментальных данных необходима для того, чтобы сформулировать экспертные заключения (а не приписывать статистические веса сериям, как это делается, например, в весовом МНК). Мы предлагаем проводить два этапа экспертизы, второй из которых основан на гипотезе «одинакового компромисса».

На первом этапе эксперт «отсекает» ошибочные, «плохие» работы. Например, плохо охарактеризован образец или метод, не приведены данные по составу фазы или в основе лежат ошибочные предположения. Очевидно, что не имеет смысла усреднять «плохое» с хорошим.

Далее множество данных разбивается на группы, обладающие, на взгляд эксперта, одинаковой воспроизводимостью. Разбиение проводилось по типу измеряемой величины (и, следовательно, методу измерения), как это показано в Табл.IV.1. Далее выделялись дополнительные группы, одинаковые по «качеству данных», то есть данные, представленные в статьях в виде графиков, менее точны вследствие оцифровки, поэтому считалось, что воспроизводимость таких серий отличается от воспроизводимости серий, представленных в виде первичных числовых результатов.

Выделена центральная группа экспериментов, которые, по нашему экспертному мнению, обладают одинаковым «качеством». Статистически это ведет к тому, что экспериментальные серии будут иметь дисперсии

систематических ошибок, пропорциональные своим дисперсиям воспроизводимости в одно и то же число раз, т.е. γ_a, γ_b (см. (4.1.15)) одинаковы. Этот метод можно назвать предположением «одинакового компромисса». «Некомпромиссными» в этом случае оказываются работы, по тем или иным причинам сильно не согласующиеся с экспериментами в своей группе данных, и их дисперсия автоматически оказывается столь велика, что эксперимент «исключается» из окончательной обработки данных.

Группировка экспериментов, предпринятая для нахождения рекомендованного решения, представлена в **Табл. IV.1.**

Двенадцать параметров найденного таким образом решения представлены в **Табл. IV.2.**

Таблица IV.1. Разбиение экспериментальных серий на группы по “качеству данных

<i>Измеряемая функция</i>	<i>Код группы</i>	<i>Коды экспериментальных серий</i>	<i>Вкл.^a</i>
Температура фазового перехода T-O	T_O	TB1, TE, TF, TK, TT, TY, To, Tp, Tu, TW, TB2	+
Температура фазового перехода T-O	T_z	TM1, TM2	-
Заселенность кислородных позиций	X	XJ0, XJ1, XJ3, XI1	+
Состав фазы по кислороду z	Z_b	ZJ0, ZJ1, ZJ3, ZI1	-
Состав фазы по кислороду z	Z_g	Zt0, Zt1, Zt3, Zt4, Zt6, ZS0, ZS1, ZT0, ZT1, ZY0, ZY0a, ZY1, ZY1a, ZY3, ZY4, ZY5, ZY6, ZY7, ZB8, ZBA, ZF0, ZF1, ZF2, ZF3, ZF4, ZK0, ZK2, ZK4, ZK6, ZK8, ZKA, ZKC	-
Состав фазы по кислороду z	Z	ZL0, ZL2, ZL4, ZL6, ZL8, ZLA, ZV0, ZC0, ZC0a, ZC2, ZC4, ZC6, ZCK, ZCL, ZCM	+

Таблица IV.1. продолжение.

<i>Измеряемая функция</i>	<i>Код группы</i>	<i>Коды экспериментальных серий</i>	<i>Вкл.^а</i>
Парциальное давление кислорода при $T = \text{const}$	O_b	Os9, OsB, OsD, OsG, OsJ, OBD, OBG, OBH, OK1, OK3, OK5, OK7	-
Парциальное давление кислорода при $T = \text{const}$	O_g	OK9, OKB, OKD, OKF, OKH, OKJ, OKL, OKN, OKQ, OKS, OT7, OTB, OTJ, OS7, OSB, OSD, OSH, OSJ, OSM, OM3, OM4, OM5, OM6, OM7, OM8, OM9, OMA, OMB, OMC, OMD, OME, OMF, OMG, OMH, Ot3, Ot4, Ot5, Ot6, Ot7, Ot9, OtB	-
Парциальное давление кислорода при $T = \text{const}$	O	OGB, Oc5, Oc6, Oc7, Oc9, OcB, OcD, Om7, OmB, OmF, OmJ, OmN, OmQ	+
Парциальное давление кислорода при $z = \text{const}$	N	N2, N3, N4, N5, N6, N7	+
Парциальное давление кислорода при $z = \text{const}$	V	VT1, VT2, VT3, VT4, VT5, VT6, VT7, VT8, VT9, VTA, VTB, VTC, VTD, VTE, VTF, VTG	-
Парциальная энтальпия фазы	P_b	PG	-
Парциальная энтальпия	P	PP1, PP2, PP3	+
Энтропия	S	S	+
Теплоемкость	C	CG7, CG9, CJ9, CS9, CAA, CsA	+
Теплоемкость	C_h	CM4, CM7, CM8, Ca5, Ca9	-
Энтальпия образования	H_b	HG, Hg, HC, HI, HP	-
Энтальпия образования	H	HM, Hm, Ha, HZ, HH	+
Энергия Гиббса образования	G_b	GA, GF	-
Энергия Гиббса образования	G	GS	+

^а Плюс означает, что данная группа вошла в окончательную обработку, минус - что нет.

Таблица IV.2. Параметры рекомендованного решения для фазы Y123
(уравнения (2.6) – (2.8))

	A/R	B/R	C/R	D/R
g_1	-3564 ± 541	-4.918 ± 0.490	0	0
g_2	-10360 ± 160	45.99 ± 4.59	-4.051 ± 0.518	-252.3 ± 33.7
a_1	2000 ± 165	-1.544 ± 0.204	0	0
a_2	-2590 ± 224	4.044 ± 0.279	0	0
b_1	652.1 ± 164	3.921 ± 0.193	0	0

Далее приведем обоснование выбора рекомендованного решения и экспертные заключения относительно экспериментальных данных. На всех рисунках сплошными линиями будет обозначено рекомендованное решение, пунктирными - результаты предыдущей обработки [14].

Выбор числа коэффициентов. При нахождении значений неизвестных параметров модели необходимо определить, какое число коэффициентов следует включить в модель, поскольку

- 1) в выражении (2.6) имеются две суммы с неопределенным числом слагаемых;
- 2) функциональную зависимость коэффициентов g_1, g_2, a_i, b_i по температуре можно выбрать по-разному.

Помимо качества описания набора экспериментальных данных, на выбор числа параметров влияет физический смысл модели. В нашем случае термодинамические функции должны удовлетворять условиям, которые следуют из структурных данных и общеизвестных закономерностей:

1. Теплоемкость фазы Y123 – монотонно возрастающая функция, что накладывает определенные ограничения на знак коэффициентов температурной зависимости (для большинства смешанных оксидов это было подтверждено анализом в [138]).

2. Структурный переход порядок-беспорядок в координатах температура - состав описывается монотонно возрастающей функцией.

Первое требование привело к тому, что для коэффициента g_2 зависимость энергии Гиббса от температуры была выбрана с четырьмя неизвестными параметрами:

$$g_2(T) = A_{g_2} + B_{g_2} T + C_{g_2} T \ln T + D_{g_2} T^{1/2} \quad (4.1.17)$$

Для остальных членов ряда температурная зависимость включает по два коэффициента: например, $a_i = A_{ai} + B_{ai}T$. Дальнейшее усложнение температурной зависимости коэффициентов приводило к появлению перегибов на функции теплоемкости или инверсии: теплоемкость при $z = 0$ становилась больше чем при $z = 1$, т.е. к нефизическому поведению системы.

Увеличение числа слагаемых во второй сумме уравнения (2.6) по «b» приводило к появлению экстремумов у функции температуры $O \rightarrow T$ перехода, что противоречит второму требованию. В результате в сумме по «b» оставлено одно слагаемое b_1 .

Для выбора числа коэффициентов суммы по «a» мы использовали следующие критерии выбора:

- значение функции правдоподобия L ;
- значения дисперсий систематических ошибок сдвига и поворота;
- устойчивость решения.

Начиная с минимального числа параметров, мы последовательно находили решения, добавляя по одному члену в сумму «a» ряда для энергии Гиббса, и применяли описанные выше критерии выбора к полученному решению. Отметим, что наш путь действий в терминах математической статистики можно назвать методом пошаговой регрессии. Он состоит в том, что мы последовательно включаем /или исключаем/ неизвестные коэффициенты до тех пор, пока решение не удовлетворит соответствующим критериям.

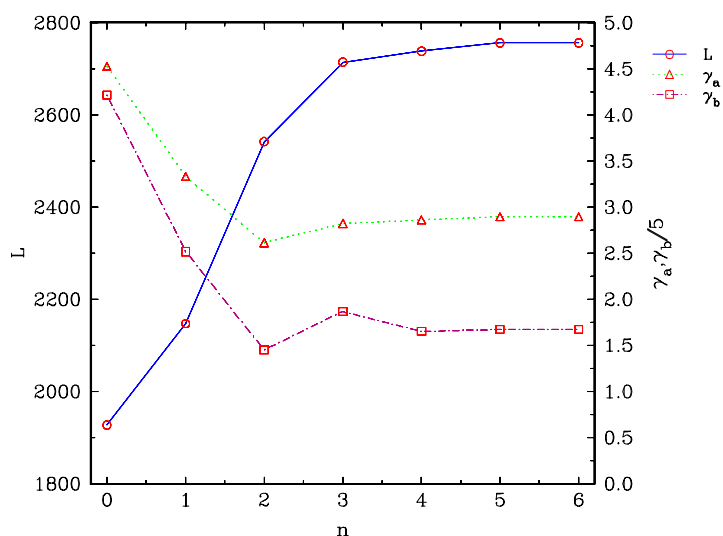


Рис. 4.1.1. Изменение значений функции правдоподобия и отношений дисперсий систематических ошибок с увеличением числа параметров модели (во второй сумме).

На **Рис.4.1.1.** показано, как изменяются значения функции правдоподобия и коэффициентов γ_a и γ_b (см. формулу 4.1.15) с увеличением числа неизвестных параметров. Очевидно, что введение в сумму слагаемых выше третьего не имеет смысла, так как функция правдоподобия выходит на предельное значение. Мы выбрали в качестве рекомендованного решения полином с двумя членами в сумме “а”.

Устойчивость решения проверяли, задавая различные начальные приближения.

По сравнению с предыдущей обработкой [17] мы добавили 3 коэффициента: члены C_{g2} , D_{g2} , которые описывают температурную зависимость энергии Гиббса $g_2(T)$ при условии $\Delta C_p \neq 0$ (в отличие от обработки [17], которая проводилась в приближении $\Delta C_p = 0$) и A_{a2} - во вторую сумму при квадратичной степени зависимости по составу.

Описание экспериментальных данных и экспертные заключения.

На **Рис.4.1.2. - 4.1.7.** и **1.2.1.-1.2.6.**, показано, насколько хорошо рекомендованное решение описывает экспериментальные данные, в сравнении с предыдущей обработкой, выполненной в [17]. Основное отличие между решениями появляется в описании теплоемкости фазы и парциальной энергии Гиббса при высоких давлениях кислорода.

На **Рис.4.1.2.** изображены зависимости теплоемкости и энтропии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ от состава раствора по кислороду (**Рис.4.1.3, 4.1.4.** - температурные зависимости теплоемкости). Точки на **Рис.4.1.3** описываются нашим решением несколько лучше за счет добавления двух коэффициентов в температурную зависимость параметров модели. Этим же фактом объясняется улучшение описания серий ZCM, ZCN, соответствующих высоким парциальным давлениям кислорода (**Рис.4.1.5**) 11 и 50 атм. Очевидно, что наше решение лучше позволяет экстраполировать энергию Гиббса фазы к высоким давлениям, но, к сожалению, улучшить описание этих двух серий в сделанных приближениях не удалось. Одной из причин может быть то, что фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ (и ее гомологи) может включать в свою структуру больше кислорода, чем соответствует индексу $z=1$, по механизму внедрения в полости структуры, а это не учтено в настоящей модели. Анализ влияния внешнего давления на термодинамические функции фазы и построение усовершенствованной модели проведены в следующей главе диссертации.

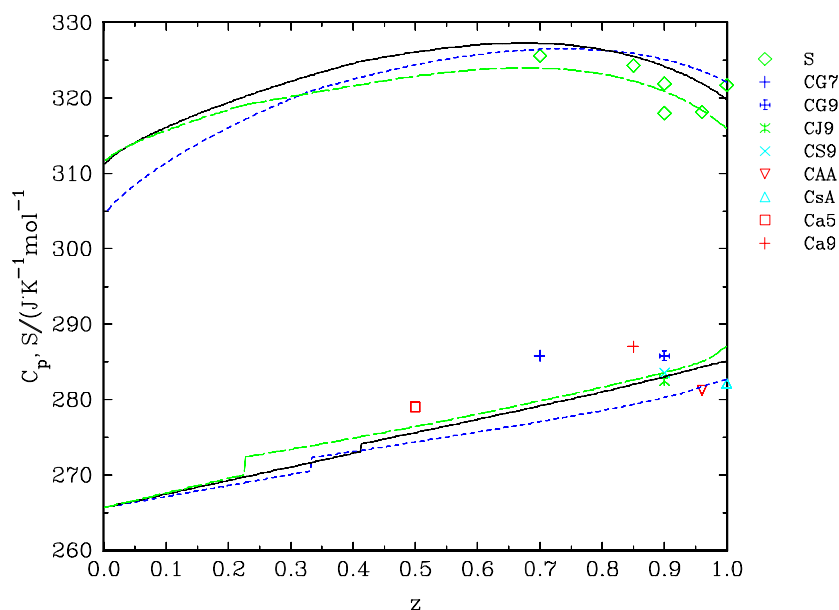


Рис. 4.1.2. Теплоемкость и энтропия фазы Y123. Точки – экспериментальные серии (см Табл. I.6), сплошная линия – рекомендованное расчетное решение, длинный пунктир – расчет по МНК, короткий пунктир – решение [17]

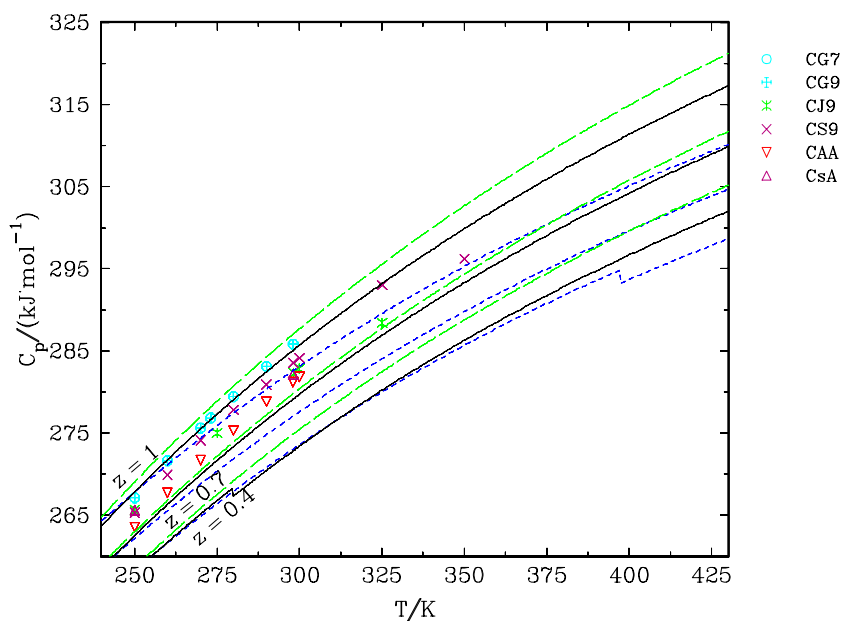


Рис. 4.1.3. Температурная зависимость теплоемкости фазы Y123 (адиабатическая калориметрия). Точки – экспериментальные серии (см Табл. I.6), сплошная линия – рекомендованное решение, длинный пунктир – расчет по МНК, короткий пунктир – решение [17].

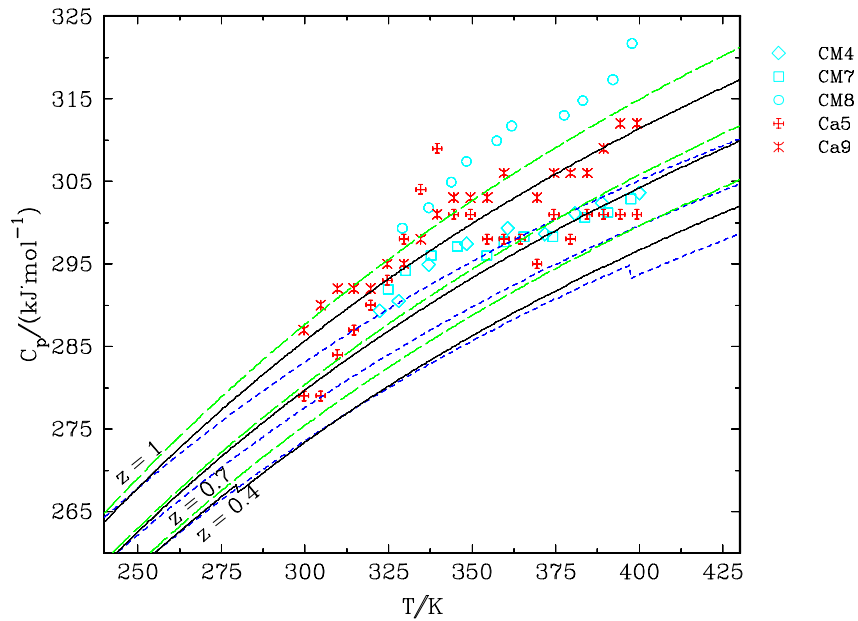


Рис. 4.1.4. Температурная зависимость теплоемкости фазы Y123 (ДСК). Точки – экспериментальные серии (см. Табл. I.6), сплошная линия – рекомендованное решение, длинный пунктир – расчет по МНК, короткий пунктир – решение [17].

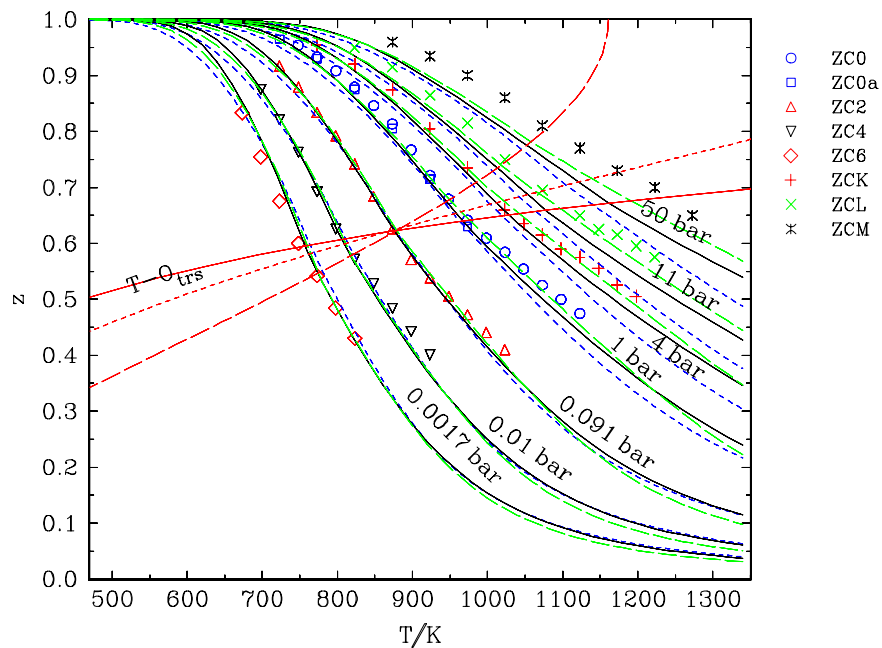
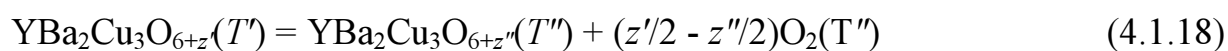


Рис. 4.1.5. Индекс нестехиометрии z фазы Y123 как функция температуры при постоянном давлении кислорода. Поперечные линии O-T обозначают фазовый переход второго рода.

Описание серий [90], где измерялся химический потенциал кислорода, дано на **Рис.1.2.6**. Заметим, что две из этих серий мы не включили в свою обработку по причине их сильного отличия даже от других измерений того же автора, при этом описание остальных серий как этого, так и других авторов, существенно улучшилось.

В пользу надежности и согласованности полученного при этом решения говорит тот факт, что позднее вышла работа того же автора [91], проведенная более прецизионным методом, в которой он предлагает иные результаты. Новые результаты [91], хотя и не были учтены нами в обработке, прекрасно согласовались с рассчитанной нами зависимостью (см. **рис. 1.2.7**).

На **Рис. 4.1.6** показана энергия Гиббса образования фазы Y123 из составляющих оксидов при давлении 1атм. Рекомендованное решение выбрано таким образом, чтобы не только величина энергии Гиббса, но и ее энтальпийная и энтропийная составляющие находились в согласовании с экспериментальными данными. На **Рис. 4.1.7** представлена энтальпия реакции (4.1.18), измеренная в работе [73]. Данные этой работы можно представить как парциальные функции кислорода, но мы дополнительно хотели подчеркнуть, что используем во всех работах, где это возможно, первичные экспериментальные результаты.



Таким образом, мы считаем, что полученное нами решение удовлетворительно описывает все экспериментальные данные, включенные в обработку, и даже несколько лучше, чем это было сделано ранее [17].

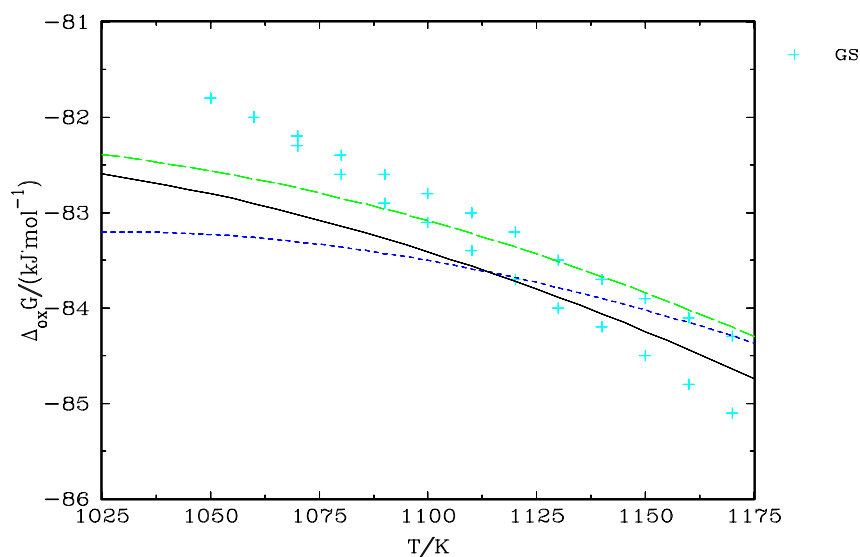


Рис. 4.1.6. Температурная зависимость энергии Гиббса фазы Y123 при давлении 1 атм. Точки – экспериментальные серии [100], сплошная линия – рекомендованное решение, длинный пунктир – расчет по МНК, короткий пунктир – решение [17].

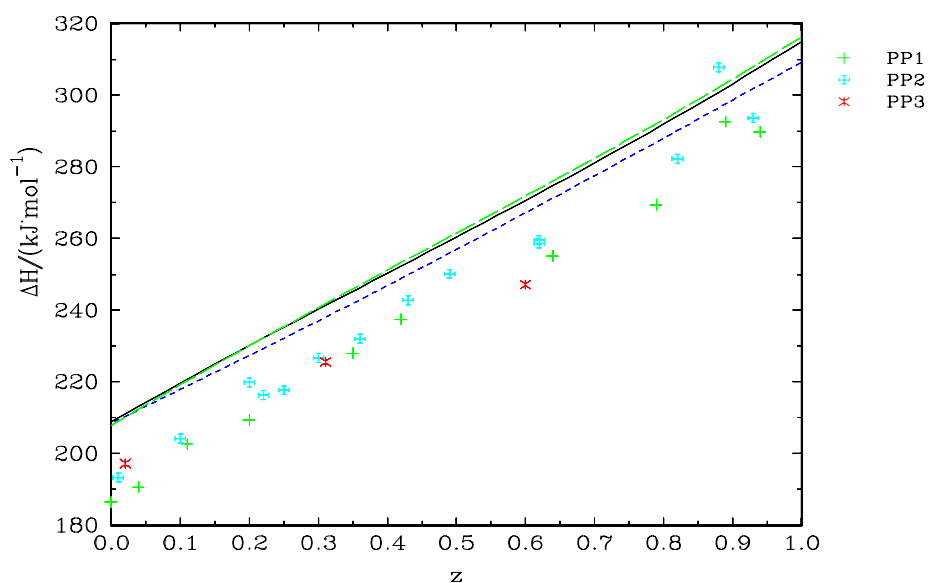


Рис. 4.1.7. Энтальпия реакции (4.1.18), эквивалентна парциальной энтальпии кислорода в твердом растворе Y123. Точки – экспериментальные серии [73], сплошная линия – рекомендованное решение, длинный пунктир – расчет по МНК, короткий пунктир – решение [17].

Отметим, что следует формализовать роль эксперта в процедуре выбора весов. Обычная практика состоит в том, чтобы приписывать численные значения весов, что достаточно субъективно. Сама процедура, как правило, не обсуждается и нельзя понять, как проводился выбор. В нашем случае четко формулируются экспертные предположения только на качественном уровне (это снижает субъективность количественных оценок), а компоненты дисперсионной матрицы оцениваются в ходе оптимизации наряду с неизвестными параметрами.

Визуализация решения - новый подход в рамках модели систематических ошибок. Используемый нами статистический метод систематических ошибок позволяет ввести новый тип графика для “визуализации” качества описания экспериментальных данных. Некоторые затруднения возникают при обычном наглядном представлении решения из-за большого количества графиков, которые требуются для полноты картины, а также из-за маленького масштаба, не позволяющего рассмотреть «детали».

Мы предлагаем провести анализ полученного решения, построив еще один график. Это график в координатах “ошибка сдвига - ошибка поворота”, в котором каждая экспериментальная серия одного автора обозначается одной точкой. Ошибки нормированы на дисперсию воспроизводимости ($\sigma_{r,i}$). Чем дальше точка на графике от центра, тем хуже описание данного эксперимента. Если точка смещена вдоль оси x , то экспериментальная серия сдвинута относительно решения на некоторую систематическую величину, если точка смещена вдоль оси y - то серия повернута. Таким образом, разброс точек на данном графике относительно центра (окружности радиусом 1) может служить экспресс-методом оценки качества решения и экспериментальных данных.

Рекомендованное нами решение в предложенной форме показано на **рис.4.1.8a)** в сравнении с результатом предыдущей обработки (**рис.4.1.8b)**).

Рисунок более наглядно подтверждает наше утверждение о том, что описание совокупности экспериментальных данных улучшено, поскольку большинство точек в нашем решении сконцентрировано около центра графика, следовательно, улучшены статистические критерии.

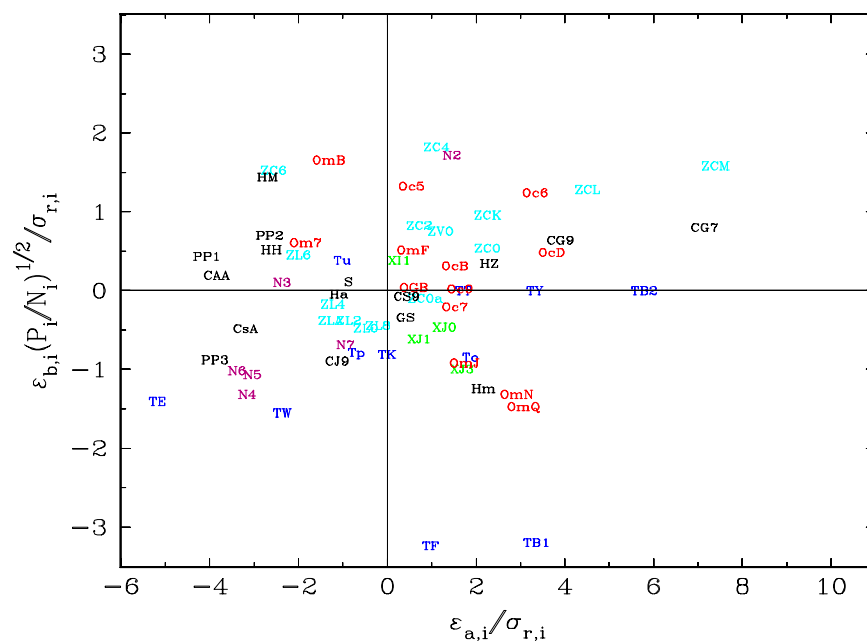
Возможности данного подхода для иллюстрации недостоверности экспериментальных данных приведены на примере работы [92] в статье [150]. Здесь мы не останавливаемся на этом подробнее.

В заключение напомним, что параметры полученного решения представлены в **Табл.IV.2**. Отметим, что нами проверена устойчивость решения (глобальный минимум функции правдоподобия) относительно разных начальных приближений.

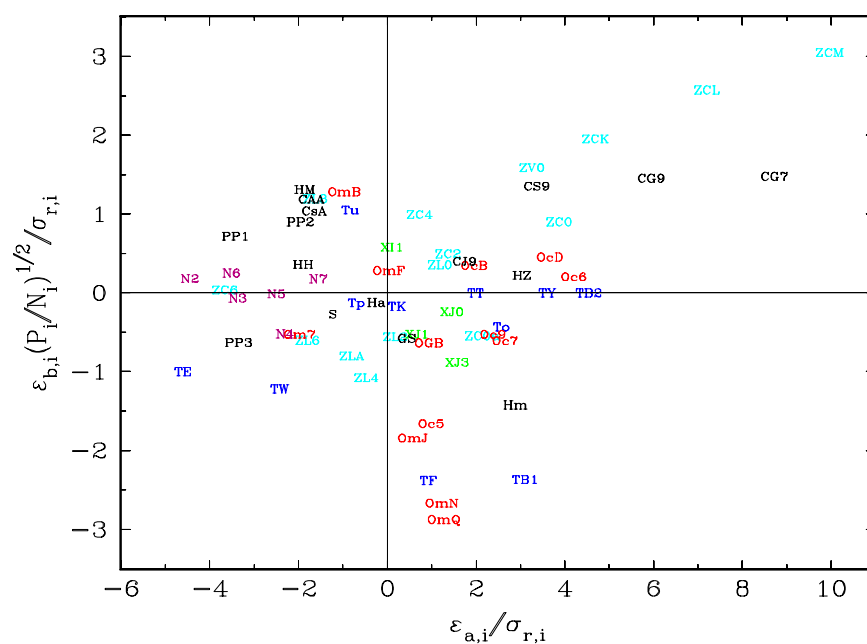
Рекомендованные нами термодинамические функции фазы Y123 в виде таблиц, рассчитанные для некоторых составов с интервалом по температуре в 100 К, даны в **Приложении 8.2**.

Экстраполяция полученного решения в область низких температур и оценка ее надежности. Поскольку твердый раствор Y123 может рассматриваться как двухкомпонентный с близкими по структуре граничными компонентами, то для такого раствора возможно расслаивание с появлением двухфазной области и верхней критической точкой. Критерием адекватности термодинамической модели и правильности найденных коэффициентов будет служить именно появление расслаивания. Для проверки экстраполируем полученную нами энергию Гиббса (2.6.) к пониженным температурам и затем решаем равенство (4.1.19) относительно двух составов z' и z'' ($z' \neq z''$). Полученные зависимости представлены на **Рис.4.1.9**.

$$\Delta_{\text{ox}}G(T, z'') - \Delta_{\text{ox}}G(T, z') = \Delta_{\text{ox}}G'_0(T, z')(z'' - z') = \Delta_{\text{ox}}G'_0(T, z'')(z'' - z') \quad (4.1.19)$$



a)



b)

Рис. 4.1.8. Систематическая ошибка сдвига – ошибка поворота. Каждая точка определяет экспериментальную серию (см. Приложение 8.1). Разброс точек характеризует качество описания данных. а) – рекомендованное решение, б) – полученное в [17].

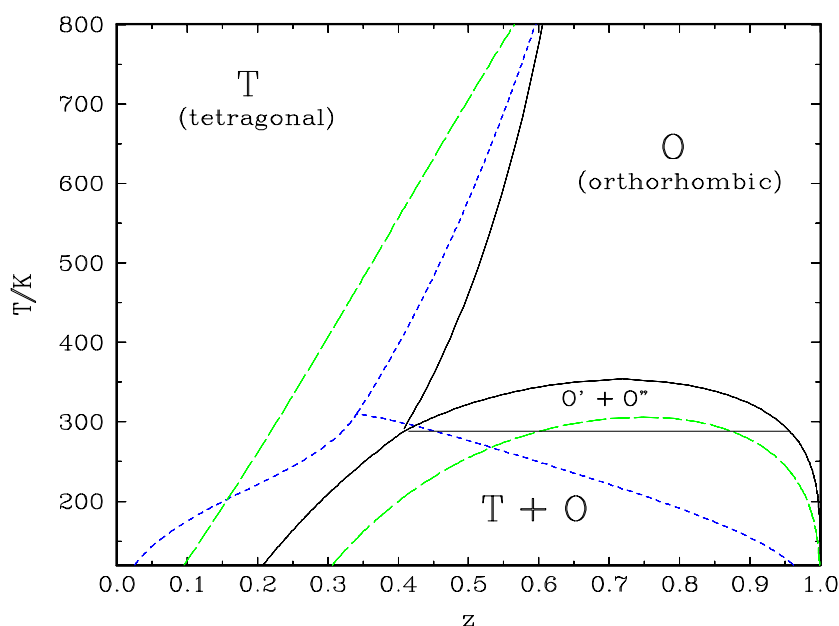


Рис. 4.1.9. Фазовая диаграмма Y123 в области пониженных температур.

Получена путем экстраполяции рассчитанных энергий Гиббса фазы Y123. Сплошная линия – рекомендованное решение, длинный пунктир – расчет по МНК, короткий пунктир – решение [17].

На **Рис.4.1.9.** видно, что решение, полученное итерированным МНК (обозначено длинным пунктиром) приводит к модели, когда расслаивание возможно только в орто-фазе Y123, а граница фазового перехода не стыкуется с куполом расслаивания. Результаты предыдущего расчета [17] давали в этом случае трикритическую точку, тогда как результаты нашей обработки дают промежуточную экстраполяцию фазовой диаграммы, которую и предполагает большинство авторов.

4.2. Описание зависимости термодинамических функций фазы Y123 от давления

В предыдущем разделе мы изложили результаты согласования термодинамических функций сверхпроводящей фазы Y123 в зависимости от таких термодинамических параметров, как температура и состав фазы по кислороду. В настоящей главе эти зависимости распространены на другой термодинамический параметр – давление. Речь идет об учете влияния изотропного, гидростатического давления на равновесные свойства фазы Y123.

Термодинамическая модель записанная для стандартного изменения мольной энергии Гиббса в реакции образования фазы Y123 из индивидуальных оксидов и кислорода, была изложена в главе 2.6.

При постоянном давлении $P=P^0$ справедливо решение с коэффициентами из Табл.IV.2 (результаты расчетов, выполненных в этом приближении, будут в дальнейшем обозначаться S_0). Для получения следующих приближений в расчетах использовались уравнения (2.6), (2.19).

Проводимая процедура согласования во многом аналогична описанной в параграфе 4.1. К системе уравнений (4.1.3.)-(4.1.12.) относительно ошибок экспериментальных данных добавились еще три следующих:

$$V_m^{\text{exp}}{}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2i}, P_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.2.1)$$

$$V_m^{\text{exp}}{}_{ij} = F_i(z_{ij}, T_i, P_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.2.2)$$

$$V_m^{\text{exp}}{}_{ij} / V_m^0 = F_i(P_{ij}, T_i, z_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.2.3)$$

Другие экспериментальные термодинамические свойства, записанные в виде уравнений (4.1.1)-(4.1.12), также принимались в расчет, при этом в соответствующее уравнение подставляли значение общего давления, при котором проводили эксперимент.

По сравнению с решением, в котором не учитывалось внешнее давление, в настоящей обработке возросло как число неизвестных параметров, которые требуется определить в процессе калибровки модели по экспериментальным данным, так и число доступных для обработки результатов измерений. Так, к 900 измерениям различных термодинамических свойств, рассмотренным в **Приложении 8.1**, добавилось более 300 результатов определения объема Y_{123} и его изменений. В **Приложении 8.3** представлена сводная характеристика некоторых из рассмотренных работ [26, 27, 63, 70, 71-74, 104-107, 109-110], численные данные которых использовались для расчета параметров модели.

Согласование проводилось в несколько этапов, как и в предыдущем случае. Наиболее точное из полученных нами решений (обозначим его S_1) содержит 16 неизвестных параметров. К двенадцати неизвестным параметрам функций $g_1(T)$, $g_2(T)$, $a_1(T)$, $a_2(T)$ добавлены еще четыре: V_{g1} , V_{g2} , α_{g1} и β_{g1} . Величины других параметров приняты равными нулю, поскольку дальнейшее уточнение S_1 , как показали расчеты, в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия необходимых для этого экспериментальных данных. Уравнение состояния с выбранными нами коэффициентами записывается как (2.24). Критерии выбора оптимального числа неизвестных параметров – максимум функции правдоподобия L , минимальность дисперсий систематических ошибок, устойчивость решения – остались теми же, что и в главе 4.1.

Из **Рис.4.2.1-4.2.3** видно, что полученное решение хорошо описывает экспериментальные данные.

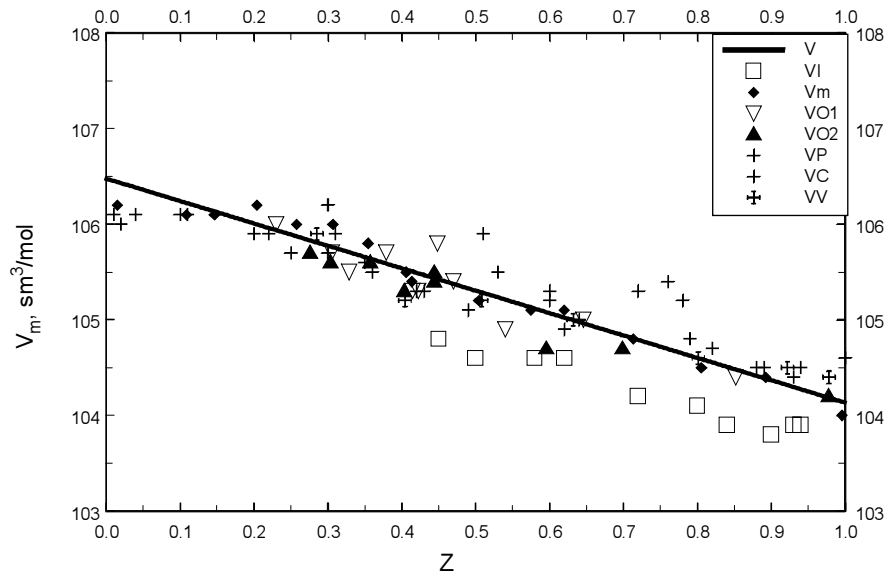


Рис.4.2.1. Зависимость мольного объема фазы Y123 от состава z при постоянном внешнем давлении 1 атм ($T=298\text{K}$). Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные (см. Табл. I.7)

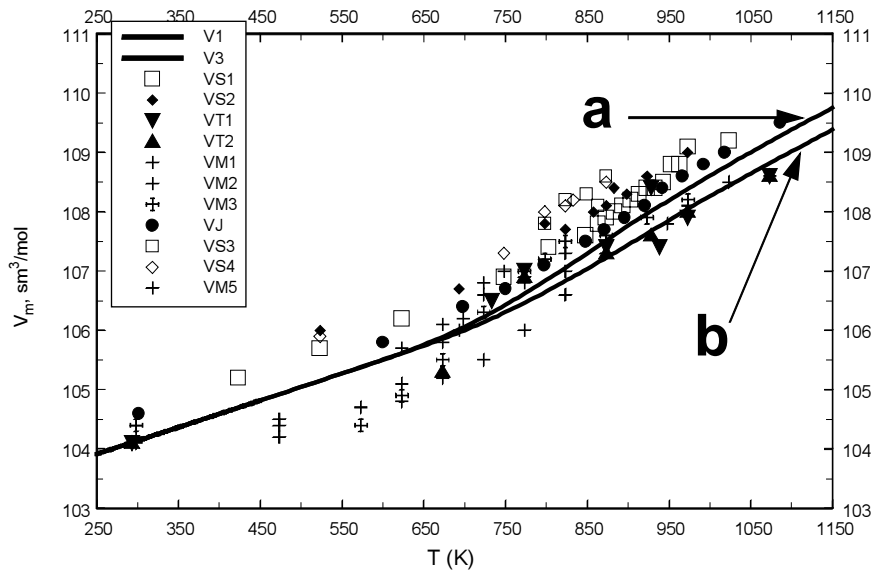


Рис.4.2.2. Зависимость мольного объема фазы Y123 от температуры при переменном значении z и парциальном давлении кислорода 1 атм (a) и 0.14 атм (b). Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные (см. Табл. I.7)

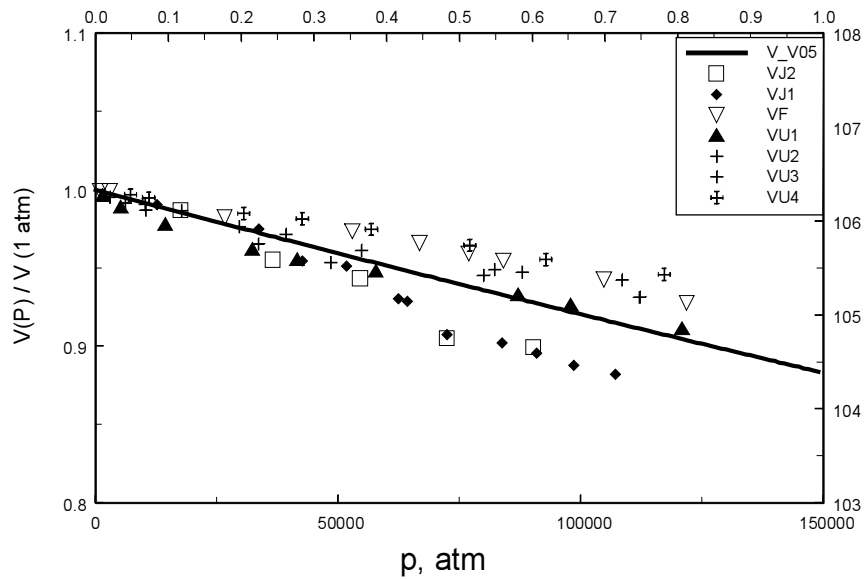


Рис.4.2.3. Относительный мольный объем фазы Y123 в зависимости от гидростатического давления при 298К. Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные (см. Табл.1.7).

На втором этапе согласования мы обратили внимания, что наборы коэффициентов, отвечающих за зависимости энергии Гиббса фазы Y123 от температуры и давления почти ортогональны. Тогда мы зафиксировали 12 коэффициентов со значениями, представленными в Табл.4.1.3 и обработали одновременно весь массив данных, определив только значения четырех неизвестных V_{g1} , V_{g2} , α_{g1} и β_{g1} . Такое решение обозначили S2.

В Табл.4.2.2. приведены полученные значения коэффициентов в решениях S0, S1, S2. Сравнение показывает, что параметры, описывающие термодинамические свойства фазы при стандартном давлении (S0), практически совпадают с таковыми в решении S1. Это же подтверждают результаты расчетов конкретных термодинамических функций с разными наборами коэффициентов при давлениях, не превышающих нескольких сотен атм. Например, приближения S0 и S1 одинаково описывают результаты измерений состава раствора при парциальных давлениях

кислорода от 11 до 50 атм, выполненных в [79]. Это позволяет рекомендовать для дальнейшего применения решение S2. Таким образом, решения S2 и S0 являются совместимыми и преемственными: S0 представляет собой частный случай S2 при стандартном давлении.

Таблица IV.3. Значения коэффициентов термодинамической модели фазы Y123 (2.6)-(2.19) в различных приближениях.*

Параметры /R	Приближение		
	S0	S1	S2
A_{g1}	-3564 ± 541	-3548 ± 511.7	-3564 ± 541
A_{g2}	-10360 ± 160	-10400 ± 148	-10360 ± 160
A_{a1}	2000 ± 165	1917 ± 160	2000 ± 165
A_{a2}	-2590 ± 224	-2673 ± 219	-2590 ± 224
A_{b1}	652.1 ± 164	707.2 ± 164.2	652.1 ± 164
B_{g1}	-4.918 ± 0.490	-5.027 ± 0.457	-4.918 ± 0.490
B_{g2}	45.99 ± 4.59	46.15 ± 4.55	45.99 ± 4.59
B_{a1}	-1.544 ± 0.204	-1.477 ± 0.199	-1.544 ± 0.204
B_{a2}	4.044 ± 0.279	4.150 ± 0.264	4.044 ± 0.279
B_{b1}	3.921 ± 0.193	3.860 ± 0.192	3.921 ± 0.193
C_{g2}	-4.051 ± 0.518	-4.065 ± 0.514	-4.051 ± 0.518
D_{g2}	-252.3 ± 33.7	-253.1 ± 33.6	-252.3 ± 33.7
V_{g1}	—	1.282 ± 0.003	1.281 ± 0.003
V_{g2}	—	-0.02878 ± 0.00209	-0.02857 ± 0.00213
α_{g1}	—	$(4.188 \pm 0.291) \cdot 10^{-5}$	$(4.230 \pm 0.306) \cdot 10^{-5}$
β_{g1}	—	$(8.121 \pm 0.698) \cdot 10^{-7}$	$(8.122 \pm 0.728) \cdot 10^{-7}$

*) Не представленные в таблице параметры равны нулю.

Так, описание экспериментальных данных на Рис.4.2.1–4.2.3 набором параметров решения S1 неотличимо от описания с помощью набора S2 (полное совпадение линий).

Какое решение рекомендовать для практических расчетов, зависит от решаемой задачи. Так, предельное давление, при котором еще возможно пользоваться формулами, не учитывающими влияния внешнего давления на свойства фазы, т.е. использовать S0 вместо S2, не должно превышать

1000 атм. При раздельном использовании параметров одного из наборов в Табл.IV.3, например, S0 и S1 следует иметь в виду их взаимную корреляцию.

Особенно чувствительны к точности задания величин энергий Гиббса результаты расчетов фазовых равновесий и условий стабильности веществ, когда некоррелированные погрешности даже в 10-20 Дж/моль могут привести к качественно неверному выводу о фазовом составе системы. Об этом пойдет речь в **главе 4.4**.

4.3. Оптимизация термодинамических свойств соединения Y124 и твердого раствора Y247

В данном разделе будут описаны результаты согласования термодинамических свойств фаз Y124 и Y247, полученные с помощью методов, рассмотренных в параграфе 4.1. Базовой термодинамической моделью, из которой следуют все свойства фаз, для Y124 считалось уравнение (2.16), а для Y247 – уравнение (2.15).

Согласование проводилось на основе обработки набора экспериментальных данных, представленных в **Приложениях 8.4.-8.5.** Результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств описывались уравнениями:

$$C_p^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, w_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.3.1)$$

$$\Delta S^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, w_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.3.2)$$

$$\Delta_f H^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, w_i, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.3.3)$$

$$w^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2\ i}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.3.4)$$

$$\Delta_f G^{\text{exp}}_{ij} = F_i(T_{ij}, pO_{2\ i}, \Theta) + \varepsilon_{ij} \quad (4.3.5)$$

Здесь левая часть равенства - экспериментально измеренное значение соответствующей термодинамической функции (теплоемкости, энтропии, энтальпии, энергии Гиббса образования фазы или стехиометрический индекс кислорода в формуле твердого раствора Y247);

ε_{ij} - ошибки измерения свойства;

F_i - математическая модель для данной функции фазы Y124 или Y247;

Θ - набор неизвестных параметров A_i, B_i, a_i, b_i ... из уравнения (2.15) для фазы Y247 или уравнения (2.16) для фазы Y124.

Индекс i обозначает серии различных опытов, индекс j - измерения, выполненные в пределах одной серии, т.е. отдельные экспериментальные точки.

Система 102 уравнений решалась одновременно для всего набора экспериментальных точек, имеющихся для фазы Y247. Для Y124 система содержала 17 уравнений. Неизвестные параметры моделей (2.15), (2.16) определялись одновременно с дисперсиями случайной и систематической ошибок в рамках использованного нами метода (см. стр. 88-91).

В процессе обработки было найдено предварительное решение- две энергии Гиббса для фаз Y124 и Y247, однако, оно не может считаться надежным, т.к. выражения для энергии Гиббса должны быть согласованы на границах равновесия этих и других соседних фаз. Найденное решение использовалось в качестве начального приближения в дальнейшей оптимизации.

Коэффициенты, отвечающие за описание парциальных свойств кислорода в фазе Y247 вполне надежно определены уже на первом этапе согласования. На **Рис.1.2.9** можно видеть, насколько рекомендованное описание (сплошная линия) лучше полученного ранее [14] (обозначена пунктиром).

Описание экспериментальных данных при высоких и низких давлениях кислорода несколько хуже, чем при средних давлениях, однако, объясняется это, по-видимому, встраиванием кислорода между узлами, не принадлежащими базовой плоскости кристаллической решетки в первом случае, и медленным установлением равновесия во втором.

4.4. Расчеты равновесий между фазами Y123, Y124, Y247

Расчет границ фазовых равновесий проводили по уравнениям, представляющим собой комбинации энергий Гиббса фаз Y123, Y124, Y247 – (1.4.8), (1.4.9), (1.4.10).

Далее во всех выкладках и расчетах рассматриваются фиксированные значения коэффициентов термодинамической модели фазы Y123 из **Табл. 4.1.3**, поскольку они надежно определены на первом этапе работы (глава 4.1.).

Для каждой экспериментальной точки на фазовой диаграмме $\{p_{O_{2ij}}, T_{ij}\}$ записывали следующие системы уравнений:

$$\text{I) } \Delta_{\text{ox}}G^{\text{Y247}}(T_{ij}, w_{ij}) - 2\Delta_{\text{ox}}G^{\text{Y123}}(T_{ij}, z_{ij}, x_{ij}) = (1 - 2z_{ij} + w_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} \quad (4.4.1)$$

$$RT_{ij}/2 \ln p_{O_{2ij}}^{\{\text{Y123}\}} = g_2(T_{ij}) + (1 - 2z_{ij}) \sum a_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-1} - z_{ij} (1 - z_{ij}) \sum (i-1)a_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-1} - c \sum b_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-2} - (c^2 - x_{ij}^2) \sum (i-1)b_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-2} + RT_{ij}/2 \ln [(c+x)(c-x)/(1-c+x)(1-c-x)] + RT \ln [z_{ij}/(1-z_{ij})] \quad (4.4.2)$$

$$RT/2 \ln p_{O_2 ij}^{\{\text{Y247}\}} = G_2(T_{ij}) + (1 - 2w_{ij}) \sum A_i(T_{ij})(1 - w_{ij})^{i-1} - w_{ij} (1 - w_{ij}) \sum (i-1)A_i(T_{ij})(1 - w_{ij})^{i-1} + 2RT_{ij} \ln [w_{ij}/(1 - w_{ij})] \quad (4.4.3)$$

$$\text{II) } 2\Delta_{\text{ox}}G^{\text{Y124}}(T_{ij}) - \Delta_{\text{ox}}G^{\text{Y247}}(T_{ij}, w_{ij}) = (1 - w_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} \quad (4.4.4)$$

$$RT/2 \ln p_{O_2 ij}^{\{\text{Y247}\}} = G_2(T_{ij}) + (1 - 2w_{ij}) \sum A_i(T_{ij})(1 - w_{ij})^{i-1} - w_{ij} (1 - w_{ij}) \sum (i-1)A_i(T_{ij})(1 - w_{ij})^{i-1} + 2RT_{ij} \ln [w_{ij}/(1 - w_{ij})] \quad (4.4.5)$$

$$\text{III) } \Delta_{\text{ox}}G^{\text{Y124}}(T_{ij}) - \Delta_{\text{ox}}G^{\text{Y123}}(T_{ij}, z_{ij}, x_{ij}) = (1 - z_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} \quad (4.4.6)$$

$$RT_{ij}/2 \ln p_{O_{2ij}}^{\{\text{Y123}\}} = g_2(T_{ij}) + (1 - 2z_{ij}) \sum a_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-1} - z_{ij} (1 - z_{ij}) \sum (i-1)a_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-1} - c \sum b_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-2} - (c^2 - x_{ij}^2) \sum (i-1)b_i(T_{ij})(1 - z_{ij})^{i-2} + RT_{ij}/2 \ln [(c+x)(c-x)/(1-c+x)(1-c-x)] + RT \ln [z_{ij}/(1 - z_{ij})] \quad (4.4.7)$$

В уравнениях (4.4.1) - (4.4.3) использованы переменные состава фаз z_{ij} , w_{ij} , которые вычисляются для каждого экспериментального значения $\{p_{O_{2ij}}, T_{ij}\}$ решением следующих уравнений этих систем.

В обработке экспериментальных данных, описывающих только равновесия фаз, нет особого смысла, поскольку нет возможности определить все коэффициенты модели без привлечения информации о термодинамических свойствах фаз. Был проведен предварительный расчет равновесий с учетом теплоемкостей фаз и сечений p_{O_2} - T - w диаграммы для Y247 (без данных об энтропии и энтальпии фаз). Получены результаты, представленные на **Рис 4.4.1**.

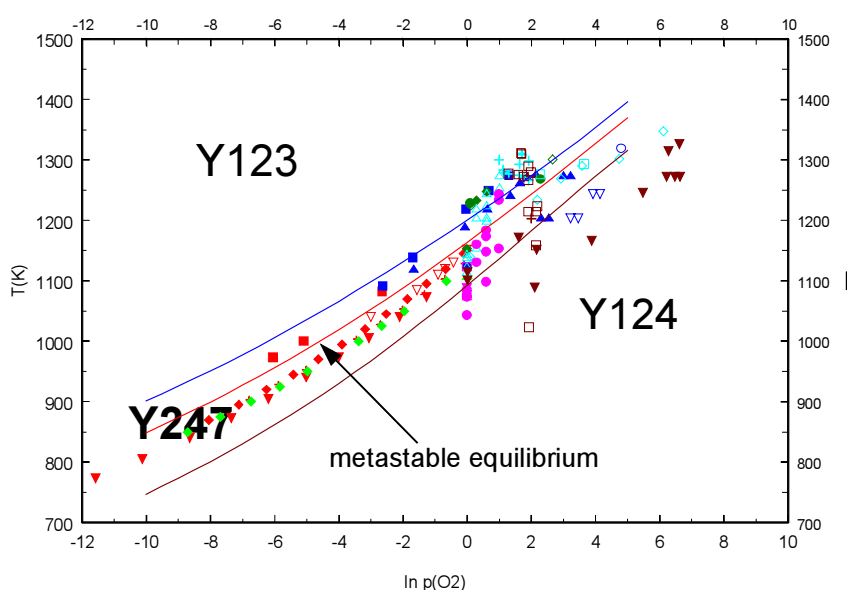


Рис.4.4.1. Предварительное описание данных только по равновесиям фаз Y123-Y124-Y247. Точки – экспериментальные данные. Линии – расчет, в котором не учитывались экспериментальные данные об энтальпиях и энтропиях фаз.

Большой разброс данных приводит к тому, что равновесие фаз Y123-Y124 описывается плохо, и это равновесие становится метастабильно, фаза же Y247 устойчива во всем интервале давлений кислорода.

Расчет участка фазовой диаграммы с использованием значений энтропии и энтальпии, но без привлечения данных по равновесиям дает

противоположную картину (см. **Рис.4.4.2.**) – узкую область существования фазы Y247 в противоречие с большинством экспериментальных данных.

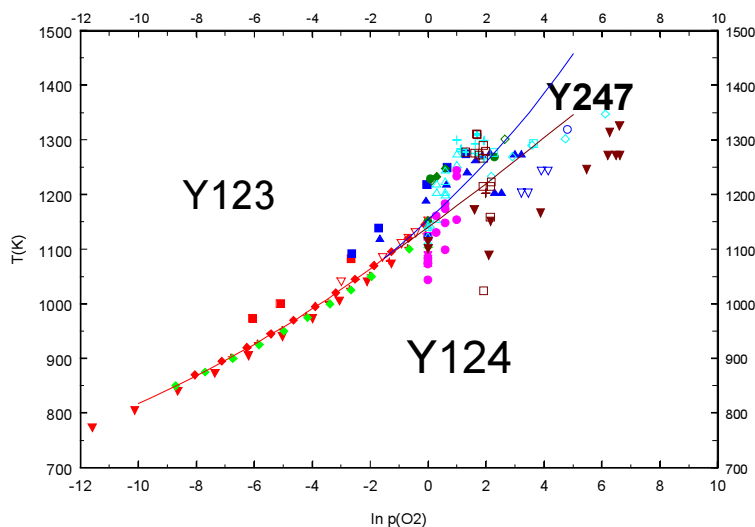


Рис. 4.4.2 Предварительное описание данных по равновесиям фаз Y123-Y124-Y247, полученное при обработке только термодинамических свойств фаз. Точки – экспериментальные данные. Линии – расчет, в котором не учитывались экспериментальные данные о фазовых равновесиях.

Очевидно, чтобы установить истину, нужно сочетать оба подхода.

На этом пути нам встретились следующие проблемы.

Первая - учет точек внутри области существования фазы, т.е. бивариантных равновесий. Обычно эту информацию не используют в расчетах, поскольку нет универсального способа, как ее учесть. Однако, эти точки необходимо учитывать, поскольку они несут термодинамическую информацию, особенно, когда других данных немного, либо они противоречивы.

С термодинамической точки зрения условие расположения точки на фазовой диаграмме в координатах давление - температура внутри области стабильности выражается неравенством.

$$\Delta_r G \geq 0 \quad (4.4.8)$$

где под реакциями подразумеваются химические уравнения всех вариантов распада этой фазы на соседние, присутствующие на диаграмме. В нашем случае – (1.4.1) - (1.4.3). При этом равенство – то есть положение на самой линии равновесия - так же отнесем к области стабильности.

Чтобы перейти к равенствам, которые можно было бы также добавить в общую систему математических уравнений, мы предложили способ ввести штрафную функцию. Ниже следует частное решение поставленной задачи, которое, при необходимости, можно обобщить.

Для каждой фазы, например, Y124 , записываем уравнения ее распада на другие фазы в изучаемом участке диаграммы в виде (1.4.2)- (1.4.3) и для заданных в виде $\{T_{ij}, pO_{2ij}\}$ экспериментальных точек рассчитываем состав твердых растворов z_{ij} , w_{ij} по (4.4.2), (4.4.3) , а затем проверяем выполнение условий

Если одновременно выполняется

$$\Delta G_{\text{ox}}^{Y247}(T_{ij}, w_{ij}) + (1-w_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} - 2\Delta G_{\text{ox}}^{Y124}(T_{ij}) \geq 0 \quad (4.4.9)$$

$$\Delta G_{\text{ox}}^{Y123}(T_{ij}, z_{ij}) + (1-z_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} - \Delta G_{\text{ox}}^{Y124}(T_{ij}) \geq 0 \quad (4.4.10)$$

то приписываем остатку нулевое значение

$$\varepsilon_{ij} = 0$$

Это означает, что в точке $\{T_{ij}, pO_{2ij}\}$ выполняется условие бивариантности, и положение точки не влияет на минимум функции правдоподобия.

Если хотя бы одно из условий (4.4.9)-(4.4.10) не выполняется, то

запишем остаток

$$\varepsilon_{ij} = \max(\text{mod}(\Delta G_{\text{ox}}^{Y247}(T_{ij}, w_{ij}) + (1-w_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} - 2\Delta G_{\text{ox}}^{Y124}(T_{ij})), \text{mod}(\Delta G_{\text{ox}}^{Y123}(T_{ij}, z_{ij}) + (1-z_{ij}) RT_{ij} \ln p(O_2)_{ij} - \Delta G_{\text{ox}}^{Y124}(T_{ij}))) \quad (4.4.11)$$

Тогда вклад этого остатка в функцию правдоподобия будет минимизирован таким образом, чтобы удовлетворить оба неравенства.

Для фаз Y123, Y247, записываем аналогичные критерии по уравнениям (1.4.8)–(1.4.9) и включаем их в расчет.

Во всех случаях остаток ε_{ij} характеризует степень смещения точка на фазовой диаграмме относительно предполагаемой области, т.е. вклад случайного и систематического факторов в эксперимент.

Вторая проблема – выбор величины энтальпии образования из двух измеренных в работе [59], и нами, глава 3 и статья [146]. Как уже отмечалось в главе 1.3 эти величины сильно разнятся, и следует выбрать ту, которая лучшим образом согласуется с другими данными, особенно, с линиями фазовых равновесий.

Для разрешения этой задачи также проводился двухэтапный расчет. Поочередно включались данные разных авторов и анализировались полученные фазовые диаграммы. Решение, полученное с использованием определенной нами экспериментально энтальпии образования и остальных имеющихся экспериментальных данных назовем Н1. Линии фазовых равновесий, полученные из такого решения, представлены на **Рис.4.4.3** сплошными линиями. Другое решение Н2, полученное с использованием только данных [59], дает результат который обозначен на **Рис.4.4.3** пунктиром.

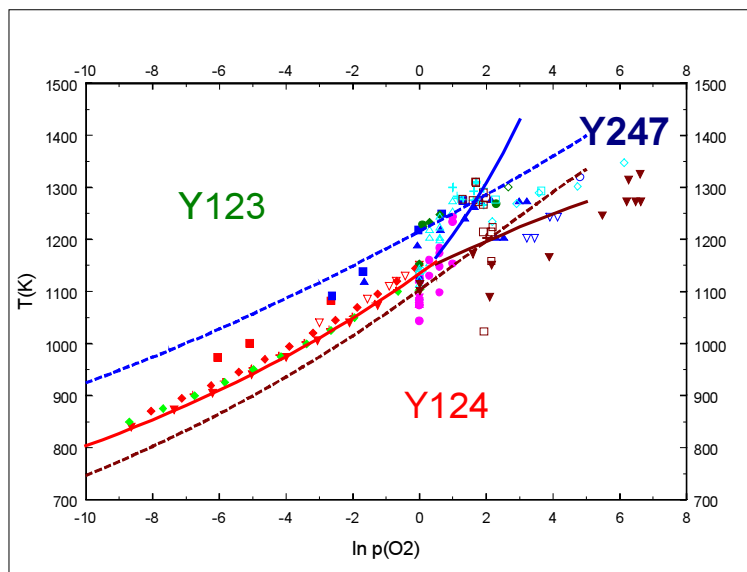


Рис. 4.4.3. Описание границ фазовых равновесий, полученное с использованием различных значений энтальпии фазы Y247. Сплошная линия – решение N1, пунктир – решение N2.

Из сравнения рисунков можно сделать следующие выводы.

Решение N2 приводит к такому положению линий равновесия, при котором фаза Y247 оказывается стабильной во всем интервале температур и давлений, а равновесие Y124-Y123 всегда метастабильным. Это противоречит экспериментальным данным. Более того, значение энтропии реакции (1.4.1) оказывается неверным, что приводит к инверсии наклона линий на фазовой диаграмме.

Решение N1 лучше описывает экспериментальные данные, но, видимо, энтальпия несколько завышена, поскольку при давлениях около 1 атм область стабильности Y247 должна затрагивать более широкий интервал температур стабильности. Поэтому именно на основании данных N1 строилось рекомендованное решение, а энтальпия из [59] была исключена из оптимизируемого набора данных.

Так же, как и для фазы Y123, рекомендованное решение было найдено в статистическом приближении «одинакового компромисса». Группировка экспериментов представлена в **Табл. IV.4.**

Таблица IV.4. Разбиение экспериментальных серий в рамках гипотезы «одинакового компромисса»

Измеряемая функция	Код группы	Коды экспериментальных серий	Вкл. ^a
Равновесие Y124-Y123	<i>AC1</i>	ACM, ACL, ACO, ACH, ACKale	+
Равновесие Y124-Y123	<i>AC2</i>	ACW, ACV	-
Равновесие Y123-Y247	<i>AB1</i>	ABW, ABP, ABV	+
Равновесие Y123-Y247	<i>AB2</i>	ABC	-
Равновесие Y124-Y247	<i>BC1</i>	BCK, BCC, BCP	+
Равновесие Y124-Y247	<i>BC2</i>	BCW, BCV	-
Стабильность Y123	<i>TA1</i>	ТАК, ТАК1, ТАМу	+
Стабильность Y124	<i>TC1</i>	TCO, TCMu, TCA, TCP, TCB, TCT, TCMo, TCH, TCK	+
Стабильность Y124	<i>TC2</i>	TCWi	-
Стабильность Y247	<i>TB1</i>	TBK, TBK1, TBWi, TBMu	+
Энтропия	<i>S</i>	SJ, SG2	+
Теплоемкость	<i>C</i>	CJ, CG2	+
Энтальпия образования	<i>H</i>	HM2, H124	+
Энергия Гиббса образования	<i>G</i>	GS	+

^a Плюс означает, что данная группа вошла в окончательную обработку, минус - что нет.

14 параметров для фаз Y124 и Y247, найденные при совместной обработке данных, представлены в **Таблицах IV.5, IV.6.** Статистические параметры решений – в **Приложении 8.8.**

Таблица IV.5. Параметры рекомендованного решения для энергии Гиббса фазы Y247 (для уравнения (2.15))

	A	B	C	D
g_1	$-1,507 \cdot 10^5 \pm 4422$	-9.450 ± 3.526	0	0
g_2	-74520 ± 6565	1054 ± 169	-107.2 ± 18.8	-7892 ± 1307
a_1	-3673 ± 2438	$12,43 \pm 2.27$	0	0
a_2	-43760 ± 9640	$39,77 \pm 1.71$	0	0

Таблица IV.6. Параметры рекомендованного решения для энергии Гиббса фазы Y124 (уравнение (2.16)).

A	B	C	D
$-1.326 \cdot 10^5 \pm 374$	-239.1 ± 128.4	-21.27 ± 14.22	-1610 ± 1014

Приведем описание некоторых экспериментальных данных полученными расчетными зависимостями. На всех рисунках ниже сплошными линиями обозначено рекомендованное решение, пунктирными - результаты предыдущей обработки [14].

Зависимости давления кислорода над фазой Y247 от температуры даны на **Рис. 1.2.9**. Решение в нашей обработке существенно лучше описывает экспериментальные зависимости, наклоны в обработке [14] неверны, вследствие ошибочно определенного одного из коэффициентов термодинамической модели.

Температурные зависимости интегральных величин – энтропий, теплоемкостей, энергий Гиббса фаз представлены на **Рис.4.4.4-4.4.6**. соответственно.

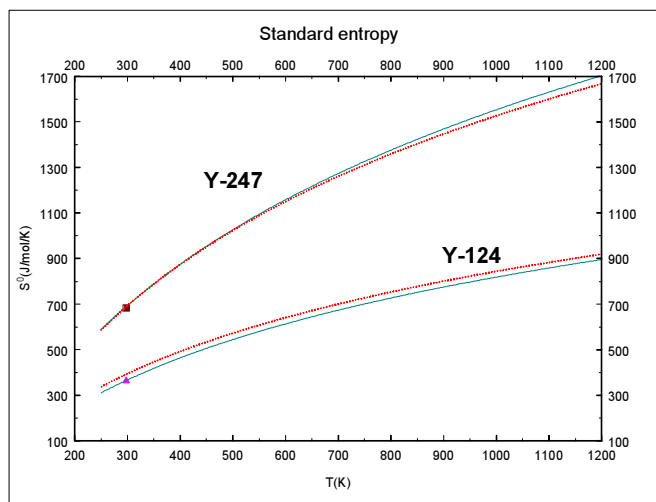


Рис. 4.4.4. Температурная зависимость стандартной энтропии фаз Y124 и Y247 ($w=1$). Точки – экспериментальные данные [96], [57]. Линии – расчетные функции, сплошная – рекомендованное решение, пунктир – оценки [14]

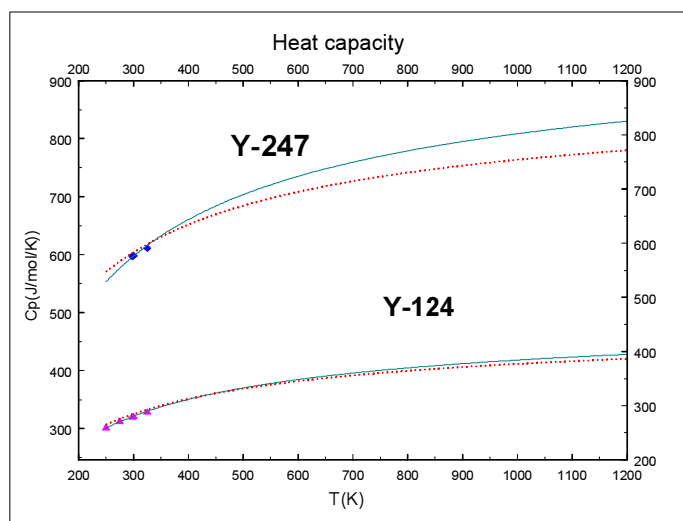


Рис. 4.4.5. Температурная зависимость теплоемкости фаз Y124 и Y247 ($w = 1$). Точки – экспериментальные данные [96, 57]. Линии – расчетные функции, сплошная – рекомендованное решение, пунктир – оценки [14.]

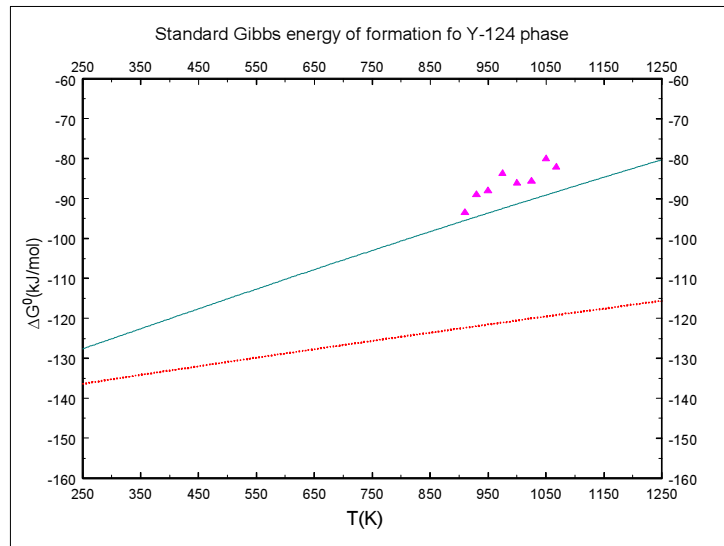


Рис. 4.4.6. Температурная зависимость энергии Гиббса фазы Y124 (ЭДС). Точки – экспериментальные данные [100]. Линии – расчетные функции, сплошная – рекомендованное решение, пунктир – оценки [14].

Результат расчета равновесий между тремя фазами показан на **Рис.4.4.7.** Это участок фазовой диаграммы, описывающий интересующие нас равновесия (1.4.1)- (1.4.3).

Координаты неинвариантного равновесия оценены как $\ln(pO_2) = -7$ (или $pO_2 = 9 \cdot 10^{-4}$ атм), $T = 900$ К. При 1 атм. ширина области стабильности фазы Y247 составляет около 70К.

Таблицы значений термодинамических функций приведены в **Приложении 8.6- 8.7.**

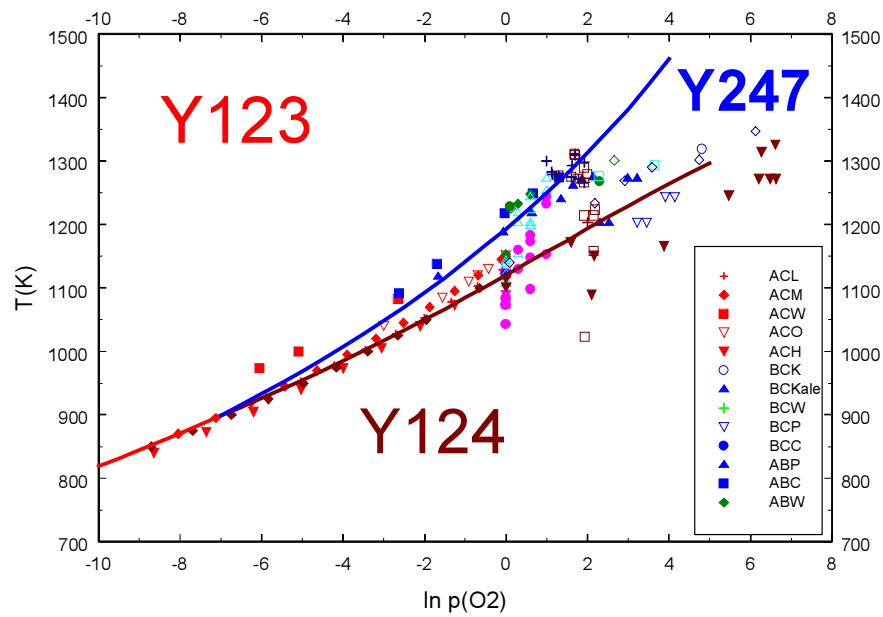


Рис. 4.4.7. Описание границ фазовых равновесий фаз Y123-Y124-Y247, рекомендованное в настоящей работе. Точки – экспериментальные данные, обозначения серий соответствуют **Табл. I.12**

4.5. Влияние давления на равновесия фаз Y123, Y124, Y247

Для оценки влияния давления на фазовые равновесия нам необходимо записать те же условия равновесия фаз Y123-Y124-Y247, что и в предыдущей главе, но учесть зависимости энергий Гиббса всех фаз от внешнего гидростатического давления. Коэффициенты одной из таких зависимостей - для фазы Y123 – уже получены нами в главе 4.2. (см. **Табл. IV.3**).

Зависимости энергии Гиббса от давления для фаз Y124 и Y247 выведены в главе 2.2. (см. ур-ния (2.26),(2.27)) в предположении постоянства мольного объема. К сожалению, экспериментальных данных о мольных объемах фаз Y124 и Y247 существенно меньше, чем для Y123, поэтому нам пришлось ограничиться таким приближением. Однако, и его достаточно для оценки влияния давления на фазовые равновесия между рассматриваемыми фазами.

Для нахождения коэффициентов зависимостей энергии Гиббса фаз Y124 и Y247 от давления мы воспользовались выводами, полученными нами для фазы Y123 в главе 4.2, а именно: нами была доказана «преемственность» решений S1 и S2 для фазы Y123, т.е. то, что пространство коэффициентов энергии Гиббса, зависящих от температуры ортогонально пространству коэффициентов, зависящих от давления, поэтому их можно находить отдельно. Мы зафиксировали коэффициенты температурных зависимостей энергий Гиббса фаз Y124 и Y247, представленные в **Табл. IV.5, IV.6** и на основании экспериментальных данных работ [35, 38, 51, 52, 53, 55, 57, 96, 146] определили коэффициенты $V = 12.364$; в (2.26) и $V_1 = 23.025$; $V_2 = 0.008889$ из зависимости (2.27) соответственно.

Подстановка полученных коэффициентов в термодинамические модели фаз дает возможность согласно (1.4.8)-(1.4.10) экстраполировать границы фазовых равновесий к высоким давлениям. Рассматриваемое нами

пространство термодинамических параметров четырехмерно, поэтому, для наглядности, целесообразно рассчитывать сечения фазовой диаграммы. Один из вариантов расчета – получить зависимость границ равновесий от внешнего давления, создаваемого чистым кислородом, т.е. $p(O_2) = P^{внешн}$. Фазовая диаграмма, рассчитанная в таком сечении, неотличима от **Рис.4.4.2.**, поэтому мы можем сделать вывод, что в пределах давлений, при которых получены экспериментальные данные, давление не оказывает значимого влияния на фазовую диаграмму.

Второй расчет проводили при фиксированном давлении кислорода, и возрастающем внешнем давлении. В этом случае наблюдаются интересные эффекты (см. **Рис. 4.5.1**)

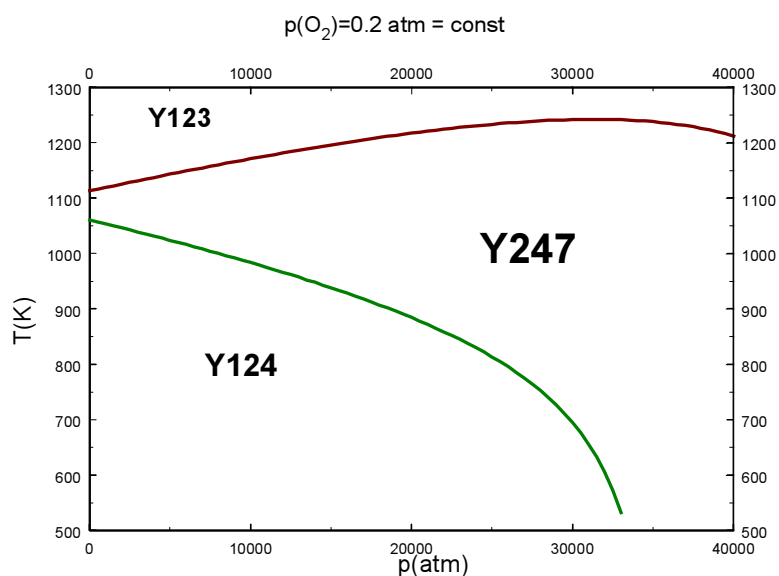


Рис. 4.5.1. Описание границ фазовых равновесий при повышенном общем давлении и фиксированном парциальном давлении кислорода. $p(O_2) = 0.2 \text{ атм}$.

При давлениях свыше 15 тыс. атм область стабильности фазы Y247 начинает резко расширяться, а граница равновесия фаз Y123 и Y247 проходит через максимум. Мы предполагаем, что эти эффекты объясняются конкуренцией твердых растворов за кислород в условиях постоянного парциального давления кислорода при возрастающем внешнем давлении. В

любом случае, это только экстраполяция, и о ее надежности нельзя говорить без дополнительных экспериментальных доказательств.

5. ВЫВОДЫ

1. Предложены термодинамические модели для сверхпроводящих фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ (Y123), $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ (Y247), $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124), позволяющие получить аналитические зависимости функций энергий Гиббса их образования из индивидуальных оксидов и кислорода от температуры, содержания кислорода и гидростатического давления.

2. На основании экспертного анализа 3300 опубликованных в литературе экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и их фазовых равновесиях с помощью процедуры согласования разнородных данных определены численные значения параметров, через которые выражаются термодинамические функции фаз Y123 (16 параметров), Y124 (4 параметра), Y247 (10 параметров). Полученный набор самосогласованных термодинамических данных фазы Y123 рекомендован для использования ИЮПАК'ом.

3. Рассчитаны фазовые равновесия Y123-Y124-Y247, построен соответствующий участок фазовой диаграммы, определены координаты неинвариантного равновесия. Показано, что давление приблизительно до 1000 атм практически не влияет на положение линий равновесия на фазовой диаграмме.

4. Экспериментально измерена ключевая величина - энтальпия образования фазы Y247 методом калориметрии растворения при 298.15 К. Доказано, что полученная величина адекватна другим экспериментальным свойствам фазы и линиям равновесия на фазовой диаграмме.

5. Апробирована статистическая модель ошибок, позволяющая проводить экспертный анализ разнородных экспериментальных результатов и давать количественные оценки систематическим погрешностям экспериментов.

6. Предложен новый метод оптимизации термодинамических данных, включающий в себя проверку и экспертную оценку качества исходных экспериментальных данных, выбор целевой функции и процедуру ее оптимизации, оценку результатов оптимизации и обоснование рекомендуемого решения.

6. БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает признательность:

- Швейцарским коллегам профессору J. Karpinski и доктору K. Conder за специально синтезированные и любезно предоставленные образцы фазы Y247

- сотрудникам лаборатории термохимии Химического факультета МГУ ст.н.с Монаенковой Алле Сергеевне и н.с. Поповой Алле Анатольевне за помощь в подготовке и проведении калориметрического эксперимента

- доценту Химического факультета МГУ Рудному Евгению Борисовичу за разработку программного обеспечения и неоценимую помощь в процессе работы

- учителям и наставникам в течение всех лет обучения в Московском Университете.

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al. Superconductivity at 93K in a new mixed phase yttrium-barium-copper-oxygen compound system at ambient pressure //Phys. Rev.Lett., V.58, N.9, p.908, -1987.
2. MacManus-Driscoll J.L. Materials Chemistry and Thermodynamics of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Adv. Mater, V. 9, N.6, pp.457-473, - 1997.
3. Balachadran U. Recent advances in fabrication of high-Tc superconductors for electric power applications // 5th International Workshop MSU-HTCSV, Book of abstracts, p.OR-1, Moscow, Russia, March 24-29, -1998.
4. Junod A., Eckert D., Graf T., et al. Specific heat of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ from 1.5 to 330 K // Physica C, V.168, pp. 47-56, -1990.
5. O'Bryan H.M., Graebner J.E., Rhodes W.W. et al. Oxygen stoichiometry and expansion of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ //Chem. Mater., V.3, p.309-312, - 1991.
6. Karpinski J., Meijer G.I., Schwer H. et all. High-pressure synthesis, crystal growth, phase diagrams, structural and magnetic properties of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_n\text{O}_{2n+z}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ and quasi-one-dimentional cuprates// Supercond. Sci. Technol. V.12, pp. R153-181. – 1999.
7. Morris D.E., Asmar N.G., Nickel J.H. et al. Stability of 124, 123 and 247 superconductors // Physica C, V.159, pp.287-294, -1989.
8. Lee, B.J., Lee, D.N. Thermodynamic Evaluation for the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}_x$ System // J. Am. Ceram. Soc. V. 74, pp.78-84, -1991.
9. Borowiec K., Przylusski J., Kolbrecka K. Phase relation and stability in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}_x$ system //Eur. J. Solid State Inorg. Chem., V.27, pp. 333-345, - 1990.
10. Beyers R., Ahn B.T. Thrmodynamic cosideration in superconducting oxides // Annu. Rev.Mater. Sci.,V. 21, pp.335-372, -1991.

11. Brosha E.L., Garzon F.H., Raistrick I.D. Low-temperature phase equilibria in the Y-Ba-Cu-O system // J. Am. Ceram. Soc., V.78, N.7, pp.1745-52, -1995.
12. Picard C., Gerdanian P. The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ phase diagram // J. Mater. Chem., V.6, N.4, pp 619-622, -1996.
13. Karpinski J. Bulk synthesis of the 81-K superconductor yttrium barium copper oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$) at high oxygen pressure // Nature, V.336, p.660 -662– 1988.
14. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства сверхпроводников в системе Y-Ba-Cu-O. II. Фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+w}$ и их равновесия с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ //ЖФХ, Т.67, №7, С. 1355-1360, - 1993.
15. Voronin, G.F., Degterov, S.A. Thermodynamics of superconducting phases in the Y-Ba-Cu-O system // Physica C 176, 387-408, - 1991.
16. Дегтярев С.А. Термодинамика фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ // Сверхпр-ть: физ.хим. техн., Т.3. № 2. С.115-124, -1990.
17. Дегтярев С.А. Воронин Г.Ф. Термодинамика и устойчивость сверхпроводящих фаз в системе иттрий-барий-медь-кислород. Термодинамические свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ // Сверхпр-ть: физ.хим. техн. Т.4. № 4. С.629-848, -1990.
18. Bednorz I.G., Mueller K.A. Possible high T_c superconductivity in the barium-lanthanum-copper-oxides system //Z. Phys.B.:Condens. Matter, V.62, pp.189-93, -1986.
19. Moret R., Pouget J.R., Noguera C. et al. The tetragonal-orthorhombic phase transition in lanthanum strontium copper oxide ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$): symmetry analysis, pressure dependence and (T, p, x) phase diagram //Physica C, V.153-155, pp. 968-969, -1988.

20. Zhang Y., Liang J., Xie S. et al. The preparation, superconductivity and thermal characteristics of the thallium – barium-calcium-copper oxide superconductor. // *J. Phys D.: Appl. Physics*, V.21, pp. 845-47, -1988.
21. Antipov E.V., Loureiro S.M., Chaillout C. et al. The synthesis and characterization of the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+d}$ phases // *Physica C*, V.215, N.1-2, pp.1-10, - 1993.
22. Wu X.D., Foltyn S.R., Arendt P. et al. High current $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thick films on flexible nickel substrates with textured buffer layers // *Appl. Phys. Lett.*, V.65, pp.1961-63, - 1994.
23. Beyers R., Shaw T.M. The structure of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ and its derivatives // *Solid State Physics*, V.42, pp.135-212, - 1989.
24. Reller A., Casagrande S. Structural properties and thermochemical reactivity of superconducting mixed copper oxides phases // *Thermochimica Acta*, V. 174, pp.9-25, -1991.
25. Karen P., Kjekshus A. Phase diagram for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ family – ANNO 1996 // *Journal of Thermal Analysis*, V. 48, pp.1143-1227, -1997.
26. Jorgensen J.D., Veal B.W., Kwok W.K. et al. Structural and superconducting properties of the orthorombic and tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: The effect of oxygen stoichiometry and ordering on superconductivity // *Phys. Rev. B*, V. 36, N.10, pp. 5731-5734, -1987.
27. Ikeda K., Nagata M., Ishihara M. et al. X-Ray Powder Diffraction Study on the Occupancy of Oxygen Atoms in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Compound // *Jpn. J. Appl. Phys.*, V.27, p.L202-206 , -1988.
28. Krekels T.; Van Tendeloo G.; Amelinckx S.; et al. Oxygen-vacancy ordering in $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-e}$ // *Appl. Phys. Lett.*, V. 59, N.23, pp. 3048-3050, -1991.

29. Matsui T., Fujita T., Naito K., et al. Phase relation and heat capacities of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ at high temperature // *J. Solid State Chem.* V.88, pp. 579-583, - 1990.
30. Moiseev G., Sestak J., Ilynych N., et al. Standard enthalpies of formation for some phases in the YBCO system // *Netsu Sokutei*, V.24, N.4, pp.158-164, - 1997.
31. Zhang H., Zhang P., Chen X. Correlating thermochemical data of the oxygen non-stoichiometric compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with oxygen content // *J. Mater. Chem.*, V.6, N.4, p. 615-617, -1996.
32. Boudene A., Hack K., Mohammad A. et al. Thermochemical Measurements and Assessment of the Phase Diagrams in the System Y-Ba-Cu-O // *High Temp. Mater. Sci.*, V.35, pp. 159-179, -1996.
33. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А., Сколис Ю.Я. Термодинамические свойства и устойчивость фаз в системе Y-Ba-Cu-O // *Доклады Академии наук СССР*, Т.319, №4, С. 899-906, -1991.
34. Mandich M.L., DeSantolo A.M., Fleming R.M et al. Superconducting properties of a 27-A phase of Ba-Y-Cu-O // *Phys. Rev. B*, V.38, N 7, pp.5031-5034 -1988.
35. Bucher B., Karpinski J., Kaldis E., Wachter P. Strong dependence of T_c of the new 80K phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+z}$ // *Physica C*, V.157, pp. 478-82, - 1989.
36. Zheng X.-G., Kuriyaki H., Hirakawa K. Synthesis of bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ at 1atm oxygen pressure // *Physica C*, V. 235-240, pp.435 -36, - 1994.
37. Tatsumi M., Tanisita J., Yamamoto S. Preparation of bulk superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ at one atmosphere oxygen pressure // *J. Mat. Sci. Lett.*, V.15, pp. 120-123, - 1996.

38. Pooke D.M., Buckley R.G., Presland M.R., Tallon J.L. Bulk superconducting $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-d}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ prepared in oxygen at 1 atm // *Phys. Rev. B.*, V.41, N. 10, pp. 6616-20, - 1990.
39. Jin S., O'Bryan H.M., Gallagher P.K et al. Synthesis and properties of the $YBa_2Cu_4O_8$ superconductor// *Physica C*, V .165, N 5-6, p.415-418, - 1990.
40. Adachi S., Adachi K., Setsune K. et al. Synthesis of Ln $Ba_2Cu_4O_8$ [Ln = rare earth elements] ceramics at one atmosphere oxygen pressure// *Physica C*, V.175, pp.523-528, - 1991.
41. Kourtakis K., Robbins M., Gallagher P.K. et al. Synthesis of $Ba_2YCu_4O_8$ by anionic oxidation reduction// *J. Mater. Res.*, V.4, pp. 1289-91, - 1989.
42. Balachandran U., Biznek M.E., Tomlins J.W. et al Synthesis of 80_K superconducting $YBa_2Cu_4O_8$ via a novel route // *Physica C*, V.165, pp. 335-339, - 1990.
43. Carretta P., Corti M., Rigamonti A. et al. NMR - NQR evidence on the independence of T_c of the spin fluctuations properties in $YBa_2Cu_4O_8$ and $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ // *Physica C*, V.191, pp.97-102, - 1992.
44. Bernasconi A., Schilling A., Guo J.D. et al Specific heat, magnetization and resistivity measurements on $HoBa_2Cu_4O_8$ // *Physica C*, V. 166, pp.393-398, - 1990.
45. Jin S., O'Bryan H.M., Gallagher P.K. et al Synthesis and properties of the $YBa_2Cu_4O_8$ superconductor// *Physica C*, V.165, pp. 415-418, - 1990.
46. Wu N.-L., Yu H.-D., Lin S.-H. Silver-accelerated phase transformation from $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ to $YBa_2Cu_4O_8$ // *Physica C*, V. 204, pp. 21-29, - 1992.
47. Murakami H., Suga T., Noda T., et al. Phase Diagram of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ Superconductors // *Jap.J. of Appl. Physics*, V. 29, N. 12, pp. 2720-24, -1990.

48. Kakihana M., Kaell M., Boerjesson L. et al. High quality ceramics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ from citrate sol gel precursors sintered at one atmospheric oxygen pressure // *Physica C*, V.173, pp. 337-380, - 1991.
49. Steger P.L., Wang X.Z. Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ from tartrate gel precursors// *Physica C*, V.213, pp.433-37, - 1993.
50. Kellner K, Wang X.Z., Gritzner G. et al High Tc YBCO superconductors prepared by the "powder melting process"// *Physica C*, V.173, pp.208, - 1991.
51. Mathews T., Jacob K.T. Equilibrium oxygen potential for the decomposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // *Appl. Phys. Letters*, V.57, N.5, pp.511-13, - 1990.
52. Wada T., Suzuki N., Ichinose A., et al. Phase stability and decomposition of superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ // *Appl. Phys. Lett.*, V.57, N.1, pp.81-83, -1990.
53. Бурханов А.М., Гудков В.В., Жевстовских И.В., и др. Корреляция сверхпроводящих, акустических и структурных параметров в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ // *Сверхпров-ть: физ., хим., техн.*, Т.5, №8, с. 1459 – 64, - 1992.
54. Karpinski J.; Rusiecki S.; Bucher, B. et al. The nonstoichiometry of the high- T_c superconductor $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15\pm x}$ ($14 \leq T_c \leq 68\text{K}$)// *Physica C*, V. 161, pp. 618-625, - 1989.
55. Tallon J.L.; Pooke D.M.; Buckley R.G., et al. $\text{R}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-d}$: A 92-K bulk superconductor // *Phys. Rev.B.*, V.41, N.10, pp. 7220-7723, -1990.
56. Kaldis E., Karpinsky J., Rusieki S., et al. Structural and physical properties of the single and double chain Y-Ba-Cu-O phases 124 and 123.5 // *Physica C* V.185-189, pp.190-197, -1991.
57. Genoud J.-Y.; Graf T; Junod A.; et al. Preparation, resistivity, magnetic properties and specific heat of the 95K superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.5}\text{O}_{7.5+x}$ (247) // *Physica C*, V. 177, pp. 315-329, - 1991.

58. Genoud J.-Y.; Graf T.; Triscone G.; et al. Variation of the superconducting and structural, properties of $Y_2Ba_4Cu_7O_z$ with oxygen content ($14.1 < z < 15.3$, $30K \leq T_c \leq 95K$) // *Physica C*, V. 192, pp. 137-146, -1992.
59. Matskevich N.I., Popova T.L., Genoud J.-Y. Formation enthalpy and thermodynamic stability of 247 compound in the Y-Ba-Cu-O system // *Thermochim. Acta*, V.292, pp.9-12, - 1997.
60. Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks, D.G., et al. Oxygen ordering and orthorhombic to tetragonal phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // *Phys. Rev. B*, V.36, pp.3608-3616, - 1987.
61. Wang H., Li D.X., Thomson W.J. Transition temperatures for the tetragonal-orthorhombic phase transition in 123 superconductor // *J. Amer. Cer. Soc.*, V. 71, N.11, p. C463-465, -1988.
62. Anderson D.E., Thomson W.J. Solid-state kinetic measurements using dynamic X-ray diffraction. // *Ind.Eng.Chem.Res.*, V.26, pp. 1628-32, - 1987.
63. Meuffels P., Rupp B., Porschke E. Physical and structural properties of $YBa_2Cu_3O_x$ prepared by a defined oxygen sorption technique // *Physica C*, V. 156, pp. 441- 447, -1988.
64. Kubo Y., Nakabayashi Y., Tabuhi J., et al. Determination of the orthorhombic-tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ phase boundary in the d-T diagram // *Jap. J. Appl. Phys.*, Part 2, V.26, p. L1888-91, - 1987.
65. Yukino K., Sato T., Ooba S., et al. Studies on the thermal behavior of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ by X-ray powder diffraction method // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 26, p. L869-870, - 1987.
66. Fiory A.T., Gurvitch M., Cava R.J. et al. Effect of oxygen desorption on electrical transport in $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ // *Phys. Rev. B* 36, 7262, - 1987.
67. Kogachi M., Nakanishi S., Nakahigashi K., et al. Orthorhombic-teragonal phase boundary in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ // *Jap. J. Appl. Phys.*, V. 27, p. L1228, -1988.

68. Eatough M.O., Ginley D.S., Morosin B., et al. Orthorhombic- tetragonal phase transition in high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Appl. Phys. Let.*, V. 51,N.5, p. 367, -1987.
69. Schuller I.K., Hinks D.C., Beno M.A. et al. Structural phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$: the role of dimensionality for high temperature superconductivity // *Solid State Commun.*, V.63, N.5, pp.385-388, -1987.
70. O'Bryan H.M., Gallagher P.K. Characterization of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ as a function of oxygen partial pressure. Part II. Dependence of O-T transition on oxygen content// *Adv. Ceram. Mater.*, V.2, N. 3B, p.640, - 1987.
71. Specht E.D., Sparks C.J., Dhere A.G. et al. Effect of oxygen pressure on orthorhombic-tetragonal transition in the high-temperature superconductor yttrium-barium-copper oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) // *Phys. Rev. B* V.37, N.13, pp.7426-34, -1988.
72. O'Bryan H.M., Gallagher P.K. Oxygen content and Structure of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ below 525°C // *Solid State Ionics*, V.32-33, pp.1143-1148, -1989.
73. Parks M.E., Navrotsky A., Mocala K. et al. Direct Calorimetric Determination of Energetics of Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *J. Sol. State Chem.* V.79, pp.53-62, - 1989.
74. Touzelin, B., Marucco, J.F. Etude par diffraction des rayons X a haute temperature en atmosphere controlee de la transformation structurale de $\text{L}'\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ // *J. Less-Common Metals*, V.144, pp.283-292, -1988.
75. Strobel P., Capponi J.J., Marezio M., et al. High-temperature oxygen defect equilibrium in superconducting oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Solid State Commun.*, V.64, N.4, pp.513-515, - 1987.
76. Yamaguchi S., Terabe K., Saito A., et al. Determination of Nonstoichiometry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Jap. J. of Appl. Phys.*, V.27, N.2, pp. L179-181, -1988.

77. Lindemer T.B., Hunley J.F., Gates J.E., et al. Experimental and thermodynamic study of nonstoichiometry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // J. Am. Ceram. Soc., V. 72, N/10, PP. 1775-88, -1989.
78. Fueki K., Idemoto Y., Ishizuka H. Oxygen nonstoichiometry of a $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ superconductor // Physica C, V. 166, pp.261-265, - 1990.
79. Conder K., Karpinski J., Kaldis E., et al. Thermodynamics of the oxygen defects and phase stability of orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at oxygen pressures $10^{-3} - 100$ bar // Physica C, V.196, pp. 164-170, -1992.
80. Kim J.S., Gaskell D.R. Stability diagram for the system $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // J. Amer. Ceram. Soc., V. 77, N.3, pp.753-758, - 1994.
81. Kishio K., Shimoyama J., Hasegawa T., et al. Determination of Oxygen Nonstoichiometry in a high- T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-d}$ // Jpn. J. Appl. Phys., V. 26, N.7, pp. L1228-1230, -1987.
82. Salomons E., Koeman N., Brouwer R., et al. Pressure-composition isotherms and lattice dilation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Solid State Commun., V. 64, N.8, pp.1141-45, -1987.
83. Bormann R., Nolting J. Stability limits of the perovskite structure in the Y-Ba-Cu-O system // Appl. Phys. Lett., V.54, No21, pp. 2148-2150, -1989.
84. Gerdanian P., Picard C., Touzelin B. Determination of the tetragonal-orthorhombic phase boundary of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ between 100°C and 700°C // Physica C, V.182, pp.11-16, - 1991.
85. Meuffels P., Naeven R., Wenzl H. Pressure-composition isotherms for the oxygen solution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ // Physica C, V. 161, pp.539-548, -1989.
86. Tetenbaum M., Tani B., Czech B., et al. Experimental evidence of a miscibility gap in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system // Physica C, V.158, pp.377, -1989.
87. Schleger P., Hardy W.N., Yang B.X. Thermodynamics of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ between 450°C and 650°C // Physica C, V. 176, pp.261-273, -1991.

88. Mathews T., Jacob K.T. Variation of the partial thermodynamic properties of oxygen with composition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ // Metallurgical Transactions A, V.23A, p. 3325, -1992.
89. Brabers V.A.M., de Jonge W.J.M., Bosh L.A. et al. Annealing experiments on and high-temperature behaviour of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Mat. Res. Bull. V.23, pp.197-207, - 1988.
90. Verweij H., Bruggink W.H.M. Constant Stoichiometry cooling of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // J. Phys. Chem. Solids, V.50, N.1, pp.75-85, -1989.
91. Verweij H., Bruggink W.H.M., Steeman R.A., et al. Oxidation enthalpy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ in the relation with phase behaviour and stoichiometry // Physica C, V.166, pp.372-384, -1990.
92. Тарасов И.В., Гуськов В.Н., Лазарев В.Б. Область кислородной нестехиометрии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и парциальные свойства кислорода // Неорг. Мат., Т.30, №12, С. 1588-1596, - 1994.
93. Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F. Simultaneous assessment of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ thermodynamics under the linear error model // J. Phys. Chem. Ref. Data, V. 27, N 5. pp. 855-888. - 1998.
94. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Коновалова И.А., и др. Низкотемпературная теплоемкость и фазовый переход в тройном оксиде $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // Изв. АН СССР, Неорг. Мат., Т.24, С.343, -1988.
95. Шейман М.С., Чуринов С.А., Камелова Г.П. и др. Теплоемкость и термодинамические функции сверхпроводящих керамик // Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии. Горький, Россия, 13-15 сентябрь, т. 1, С. 140, -1988.
96. Junod A., Eckert D., Triscone G. et al. Specific heat (1-330K), Meissner effect and magnetic susceptibility of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ ceramic samples // Physica C, V.159, pp. 215-225, - 1989.

97. Shaviv R., Westrum E.F., Brown R.J.C., et al. The heat capacity and derived thermophysical properties of the high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ from 5.3 to 350K // *J. Chem. Phys.*, V. 92, N.11, pp. 6794-99, - 1990.
98. Atake T., Honda A., Kawaji H. Heat capacity and related thermodynamic functions of $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ // *Physica C*, V. 190, pp.70-72, - 1991.
99. Шарпатая Г.А., Озерова З.П., Коновалова И.А. и др. Теплоемкость тройного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в интервале 300-1100 К. // *Неорг. Мат.*, Т. 27, № 8, С. 1674 –1680, -1991.
100. Сколис Ю.Я, Пашин С.Ф, Киценко С.В. и др. Термодинамические свойства некоторых соединений в системе Y-Ba-Cu-O // Тез. Докл. XIII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии, Т.1, стр. 62, Красноярск, Россия, 24-26 сентября, - 1991.
101. Azad A.M., Sreedharan O.M. On the thermodynamics of the formation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ from ternary oxide precursors // *Supercond. Sci. Technol.*, V. 3, pp.159-162, -1990.
102. Fan Z., Ji C.J., Zhao Z. Standard Gibbs energy of formation of superconducting $YBa_2Cu_3O_x$ and related compounds in the Y_2O_3 - BaO- CuO system // *J. Less-Com. Met.*, V. 161, pp. 49-59, -1990.
103. Titova S.G., Sludnov S.G., Balakirev V.F. et al. Phase diagram of oxygen ordering in high temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_x$ // *Ceramics International*. V.22, pp. 471-75, - 1996.
104. Mizusaki J., Tagawa H., Hayakawa K. et al. Thermal Expansion of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ as Determined by high-Temperature X-Ray Diffraction under controlled Oxygen partial Pressures // *J. Am. Ceram. Soc.* V.78, N.7, pp.1781-86, -1995.

105. Cava R.J., Battlog B., Chen C.H. et al. Oxygen stiochiometry, superconductivity and normal-state properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ // *Nature*, V.329, pp.423-425,- 1987.
106. Java N.V., Natarajan S., Natarajan S., Subba Rao G.V. Pressure induced structural phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Solis State Commun.* V.67, N.1, pp.51-54, - 1988.
107. Fietz W.H., Dietrich M.R., Ecke J. Possible transformation of yttrium barium copper oxide ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) under pressure // *Condens. Matter.* V.69, pp.17-20, - 1987.
108. Alexandrov O.V., Francois M., Graf T. et al. Anisotropic thermal expansion of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in the temperature range 10-297K // *Physica C.*, V.170, pp.56-58, – 1990.
109. Suenaga K., Oomi G. Of Oxygen Deficiency on the Compressibility High-Tc superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ // *J. Phys. Soc. Jap.* V.60, pp.1189-92, -1991.
110. Cankurtaran M., Saunders G.A., Willis J.R. et al. Bulk modulus and its derivative of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *Phys. Rev.B.* V.39, pp. 2872-75, -1989.
111. Бурханов А.М., Гудков В.В., Жевстовских И.В., и др. Корреляция сверхпроводящих, акустических и структурных параметров в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ // *Сверхпров-ть: физ., хим., техн.*, Т.5, №8, с. 1459 – 64, - 1992.
112. Conder K., Kruger Ch., Karpinski J. Thermodynamics and kinetics of the oxygen exchange in the single chains $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123) and $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ (247) superconductors // *Physica C*, V. 282-287, pp. 527-528, -1997.
113. Garzon F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., et al. Thermodynamic instability of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ phase at the 1:2:3 composition // *J. Mater. Res.*, V.6, N.5, pp. 885-887, -1991.
114. Zhou Z.G., Navrotsky A. Thermochemistry of the Y_2O_3 -BaO-Cu-O system // *J. Mater. Res.*, V.7, N.11, pp. 2920-35, -1992.

115. Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorn R.J. Thermochemistry and high temperature properties of rare-earth-metal-alkaline-earth-metal – copper oxide superconductors // Inorg. Chem. V.27, pp.2106-10, -1988.
116. Choy J.H., Kang, S.G., Choi Q.W., et al. Thermodynamic studies of yttrium-barium-copper-oxide $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ by solution calorimetry // Mater.Lett., V.15, pp. 156-161, -1992.
117. Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K. Standard enthalpies of formation of member oxides in the Y-Ba-Cu-O system // Physica C, V.194, pp. 177-186, -1992.
118. Мацкевич Н.И., Попова Т.Л., Титов В.А., и др. Термодинамическая устойчивость фазы $YBa_2Cu_3O_x$ // ЖФХ, Т. 67, №7, С.1342-1344, - 1993.
119. Приседский В.В., Зинченко О.В., Лотарь Е.В. и др. Энтальпии образования оксидных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода // Доклады Академии Наук Украины, Т. 4, С. 130, -1993.
120. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. Стандартные энтальпии образования некоторых иттрий-содержащих высокотемпературных керамик //ЖФХ, Т. 68, №4, С. 603-606, - 1994.
121. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. Термохимическое исследование основных фаз в системе Y_2O_3 -BaO-CuO // ЖФХ, Т.69, №9, С. 1543 –1551, -1995.
122. Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorn R.J. Thermochemistry and high temperature properties of rare-earth-metal-alkaline-earth-metal – copper oxide superconductors // Inorg. Chem. V.27, pp.2106-10, -1988.
123. Fitzgibbon G.C., Huber E.J., Holley C.E. The enthalpy of formation of barium monoxide // J. Chem. Thermodynamics V. 5, pp. 577-582, - 1973.

124. Nunez L., Pilcher G., Shinner H.A. Hot-zone calorimetry. The enthalpy of formation of copper oxides // J. Chem. Thermodynamics, V.1. pp.31-43, - 1969.
125. Lavut E.G., Chelovskaya N.V. Enthalpy of formation of diitrium trioxide // J. Chem. Thermodynamics, V.22. pp. 817-820, - 1990.
126. Zhang H., Zheng F., Pingmin Z. et al. Enthalpies of formation of some phases present in the Y-Ba-Cu-O system by solution calorimetry // J. Solution Chem., V.24, pp.565-578, - 1995.
127. Мацкевич Н.И., Попова Т.Л., Наумов Н.Г. и др. Синтез и термодинамические характеристики фаз $YBa_2Cu_4O_8$ и $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_4O_8$ // Неорг. Мат. Т.34, №8, с.993-95, - 1998.
128. Rian G. Thermodynamic investigation of stability phase areas in the system Y_2O_3 -BaO-CuO_x // IUK-rapport, Norg.tekn.hogst. N.65, C.I-I-IX, pp.1-213, - 1992.
129. Williams R.K., Kroeger D.M., Martin P.M. et al. Effects of high oxygen pressures and temperatures on the stability of the three superconducting Y-Ba-Cu-O compounds // J.Appl. Physics, V.76, N.6, pp. 3673 –78, -1994.
130. Zhang W., Osamura K. Phase equilibria at low oxygen partial pressure in the Y-Ba-Cu-O system // Physica C, V.190, pp.396-402, - 1992.
131. Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S., et al. Decomposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ for $P_{O_2} \leq 0.1$ MPa// Physica C, V.178, pp. 93-104, -1991.
132. Hong B-S., Mason T.O. Characterization of $YBa_2Cu_4O_8$ high temperature electrical properties and thermodynamic stability // J.Mater. Res., V.6, N.10, pp. 2054 –58, - 1991.
133. Kale G.M. Chemical potentials of oxygen for the decomposition of $YBa_2Cu_4O_8$ and $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ at sub-ambient pressures // Supercond. Sci.Technol., N.5, pp. 333-337, - 1992.

134. Ono A. Stability of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ under high pressure // *Physica C*, V.225, pp.181-184, -1994.
135. Adachi S., Sugano T., Fukuoka A., et al. A simple route to single-phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ at ambient pressure // *Physica C*, V. 233, pp.149-154, - 1994.
136. Tatsumi M., Tanisita J., Yamamoto S. Preparation of bulk superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ at one atmosphere oxygen pressure // *J. Mat. Sci. Lett.*, V.15, pp. 120-123, - 1996.
137. Berman R.G., Brown T.H. Heat capacity of minerals in the system: $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation // *Contrib. Mineral. Petrol.* V.89, pp.168-183, -1985.
138. Воронин Г.Ф., Успенская И.А. Температурная зависимость термодинамических свойств оксидных сверхпроводников // *Журн. Физ. Химии*, 1997, т. 71. №10, с. 1750-54.
139. Swamy V., Saxena S.K. A thermodynamic assessment of silica phase diagram // *J. of Geophysical research*, V.99, N.B6, pp.11787-11794, - 1994.
140. Kumar M. Bulk modulus and equation of state of high-temperature superconductors // *Phys. State sol. B*, V.196, P.209-212, - 1996.
141. Karpinski J.; Conder K.; Schwer H. et al Influence of the synthesis conditions and carbonate content on the properties of $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$. // *Physica C*, V.227, pp. 68-76, - 1994.
142. Conder K.; Rusiecki S.; Kaldis E. High accuracy volumetric determination of oxygen in Y-Ba-Cu-O superconductors // *Mat. Res. Bull.*, V. 24, pp. 581-587, - 1989.
143. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М. Герметичный качающийся калориметр для измерения энтальпий реакций, протекающих в жидкой среде // *ЖФХ*, Т. 41, С. 922-924, -1967.

144. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б. Энтальпии растворения щелочных галогенидов в D_2O // Журн. Общей Химии, Т.78, С.6-11,- 1978.
145. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. (Thermal Constants of Substances). Вып. 1-10. М., ВИНТИ., -1965-1982.
146. Monayenkova A.S., Popova A.A., Kuzmenko V.V. et al. Enthalpy of formation of $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$ // J. Chem. Thermodynamics, V.30. pp. 81-86, - 1998.
147. Parker V.B., Wagman D.D., Evans W.H. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. // Natl. Bur. Stand. Tech. Note 270-6, - 1971.
148. Morss L.R. Thermochemical Properties of Yttrium, Lanthanum and the lanthanide Elements and Ions //Chem. Rev., V.76, pp. 827-841, -1976.
149. Монаенкова А.С., Попова А.А., Горюшкин В.Ф., Лежава С.А. Энтальпии растворения безводного хлорида меди (II) в соляной кислоте // ЖФХ, Т.68, № 2, С. 380-381, -1994.
150. Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F. Simultaneous assessment of the $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ thermodynamics under the linear error model // J. of Phys. and Chem. Ref. Data, V.27. N 5, pp.855-888, - 1998.
151. Шеффе, Генри. Дисперсионный анализ. Пер. с англ. Б.А. Севастьянова и В.П. Чистякова. М., Физматгиз., 625с., -1963.
152. Rao C.R., Kleffe J. Estimation of variance components and applications, North-Holand, Amsterdam, North-Holland Series in Statistics and probability, v.3, pp. 370, -1988.
153. Rudnyi, E.B. Statistical Model of systematic errors: linear error model // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 34, pp. 41-54, - 1996.
154. Harville D.A. Maximum Likelihood approaches to variance component estimation and to related problems // J. of American Statistical Assoc., V.72, N.358, pp.320-337, - 1977.

8. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 8.1. Массив экспериментальных данных о термодинамических свойствах фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, включенных в совместную обработку.

Код серии	Измеряемая функция	N_i	Вкл ^a	параметр	Метод измерения	Ссылка
TB1	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	5	+	n/a	XRD	[70]
TE	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	2	+	n/a	XRD	[68]
TF	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	10	+	n/a	resistivity	[66]
TK	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	5	+	n/a	TGA	[64]
Ts	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	1	-	n/a	XRD	[69]
TY	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	1	+	n/a	XRD	[65]
To	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	2	+	n/a	XRD	[67]
Tr	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	5	+	n/a	XRD	[71]
Tu	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	4	+	n/a	XRD	[74]
TW	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	4	+	n/a	XRD	[61]
TB2	$\{T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_{ij}\}$	1	+	n/a	XRD	[72]
TM1	$\{T_{ij}, z_{ij}\}$	7	-	n/a	resistivity	[85]
TM2	$\{T_{ij}, z_{ij}\}$	13	-	n/a	resistivity	[85]
XJ0	$\{x_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	16	+	$p = 1$	ND	[26]
XJ1	$\{x_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	+	$p = 0.2$	ND	[26]
XJ3	$\{x_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	+	$p = 0.02$	ND	[26]
XI1	$\{x_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	+	$p = 0.2$	XRD	[27]
ZJ0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	17	-	$p = 1$	ND	[26]
ZJ1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	-	$p = 0.2$	ND	[26]
ZJ3	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	-	$p = 0.02$	ND	[26]
ZI1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	10	-	$p = 0.2$	TGA	[27]
Zt0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	-	$p = 1$	TGA	[75]
Zt1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	-	$p = 0.25$	TGA	[75]
Zt3	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	-	$p = 0.050$	TGA	[75]
Zt4	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	-	$p = 0.01$	TGA	[75]
Zt6	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	4	-	$p = 0.001$	TGA	[75]
ZS0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	35	-	$p = 0.74$	TGA	[71]
ZS1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	8	-	$p = 0.36$	TGA	[71]
ZT0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	8	-	$p = 1$	TGA	[74]
ZT1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	6	-	$p = 0.2$	TGA	[74]
ZY0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	26	-	$p = 1$	TGA	[76]
ZY0a	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	-	$p = 0.7$	TGA	[76]
ZY1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	-	$p = 0.4$	TGA	[76]
ZY1a	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	29	-	$p = 0.2$	TGA	[76]

Код серии	Измеряемая функция	N_i	Вкл ^a	параметр	Метод измерения	Ссылка
ZY3	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	24	-	$p = 0.053$	TGA	[76]
ZY4	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	26	-	$p = 0.013$	TGA	[76]
ZY5	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	24	-	$p = 0.005$	TGA	[76]
ZY6	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	-	$p = 0.0022$	TGA	[76]
ZY7	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	6	-	$p = 3 \cdot 10^{-4}$	TGA	[76]
ZB8	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	10	-	$p = 1.3 \cdot 10^{-4}$	TGA	[72]
ZBA	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	4	-	$p = 1.8 \cdot 10^{-5}$	TGA	[72]
ZF0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	12	-	$p = 1$	TGA	[78]
ZF1	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	12	-	$p = 0.4$	TGA	[78]
ZF2	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	11	-	$p = 0.1$	TGA	[78]
ZF3	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	10	-	$p = 0.05$	TGA	[78]
ZF4	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	-	$p = 0.007$	TGA	[78]
ZK0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	12	-	$p = 1$	TGA	[80]
ZK2	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	12	-	$p = 0.1$	TGA	[80]
ZK4	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	11	-	$p = 0.01$	TGA	[80]
ZK6	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	10	-	$p = 0.001$	TGA	[80]
ZK8	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	8	-	$p = 1 \cdot 10^{-4}$	TGA	[80]
ZKA	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	8	-	$p = 1 \cdot 10^{-5}$	TGA	[80]
ZKC	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	3	-	$p = 1 \cdot 10^{-6}$	TGA	[80]
ZL0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	25	+	$p = 1$	TGA	[77]
ZL2	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	12	+	$p = 0.1$	TGA	[77]
ZL4	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	11	+	$p = 0.01$	TGA	[77]
ZL6	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	+	$p = 0.001$	TGA	[77]
ZL8	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	6	+	$p = 1 \cdot 10^{-4}$	TGA	[77]
ZLA	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	2	+	$p = 1 \cdot 10^{-5}$	TGA	[77]
ZV0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	+	$p = 0.89$	analysis	[90]
ZC0	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	16	+	$p = 1$	TGA	[79]
ZC0a	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	13	+	$p = 1$	TGA	[79]
ZC2	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	10	+	$p = 0.09$	TGA	[79]
ZC4	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	7	+	$p = 0.01$	TGA	[79]
ZC6	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	6	+	$p = 0.0017$	TGA	[79]
ZCK	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	13	+	$p = 4$	TGA	[79]
ZCL	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	11	+	$p = 11$	TGA	[79]
ZCM	$\{z_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	9	+	$p = 50$	TGA	[79]
Os9	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	22	-	$T = 838 \text{ K}$	VA	[82]
OsB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	23	-	$T = 884 \text{ K}$	VA	[82]
OsD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	21	-	$T = 926 \text{ K}$	VA	[82]
OsG	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	18	-	$T = 990 \text{ K}$	VA	[82]

<i>Код серии</i>	<i>Измеряемая функция</i>	N_i	<i>Вкл</i>	<i>параметр</i>	<i>Метод измерения</i>	<i>Ссылка</i>
OsJ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	11	-	T = 1081 K	VA	[82]
OBD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	5	-	T = 913 K	emf	[83]
OBG	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	-	T = 993 K	emf	[83]
OBH	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	-	T = 1023 K	emf	[83]
OK1	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	-	T = 623 K	TGA	[81]
OK3	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	-	T = 673 K	TGA	[81]
OK5	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	7	-	T = 723 K	TGA	[81]
OK7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	11	-	T = 773 K	TGA	[81]
OK9	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	12	-	T = 823 K	TGA	[81]
OKB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	11	-	T = 873 K	TGA	[81]
OKD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	12	-	T = 923 K	TGA	[81]
OKF	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 973 K	TGA	[81]
OKH	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 1023 K	TGA	[81]
OKJ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	9	-	T = 1073 K	TGA	[81]
OKL	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	9	-	T = 1123 K	TGA	[81]
OKN	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	7	-	T = 1173 K	TGA	[81]
OKQ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	7	-	T = 1223 K	TGA	[81]
OKS	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	-	T = 1273 K	TGA	[81]
OT7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	5	-	T = 773 K	TGA	[74]
OTB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	-	T = 873 K	TGA	[74]
OTJ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	3	-	T = 1073 K	TGA	[74]
OS7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 776 K	TGA	[71]
OSB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 861 K	TGA	[71]
OSD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 938 K	TGA	[71]
OSH	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 1012 K	TGA	[71]
OSJ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 1070 K	TGA	[71]
OSM	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	10	-	T = 1148 K	TGA	[71]
OM3	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	19	-	T = 673 K	VA	[85]
OM4	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	20	-	T = 698 K	VA	[85]
OM5	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	22	-	T = 723 K	VA	[85]
OM6	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	20	-	T = 748 K	VA	[85]
OM7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	26	-	T = 773 K	VA	[85]
OM8	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	25	-	T = 798 K	VA	[85]
OM9	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	26	-	T = 823 K	VA	[85]
OMA	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	28	-	T = 848 K	VA	[85]
OMB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	28	-	T = 873 K	VA	[85]
OMC	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	30	-	T = 898 K	VA	[85]
OMD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	30	-	T = 923 K	VA	[85]
OME	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	31	-	T = 948 K	VA	[85]
OMF	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	32	-	T = 973 K	VA	[85]
OMG	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	32	-	T = 998 K	VA	[85]
OMH	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	30	-	T = 1023 K	VA	[85]
Ot3	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	26	-	T = 673 K	emf	[86]
Ot4	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	27	-	T = 698 K	emf	[86]
Ot5	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	27	-	T = 723 K	emf	[86]
Ot6	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	28	-	T = 748 K	emf	[86]

Код серии	Измеряемая функция	N_i	Вкл ^a	параметр	Метод измерения	Ссылка
Ot7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	29	-	T = 773 K	emf	[86]
Ot9	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	28	-	T = 823 K	emf	[86]
OtB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	24	-	T = 873 K	emf	[86]
OGB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	38	+	T = 873 K	TGA	[84]
Oc5	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	28	+	T = 723 K	VA	[87]
Oc6	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	36	+	T = 748 K	VA	[87]
Oc7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	33	+	T = 773 K	VA	[87]
Oc9	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	32	+	T = 823 K	VA	[87]
OcB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	30	+	T = 873 K	VA	[87]
OcD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	28	+	T = 923 K	VA	[87]
Om7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	19	+	T = 773 K	emf	[82]
OmB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	18	+	T = 873 K	emf	[82]
OmF	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	12	+	T = 973 K	emf	[82]
OmJ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	8	+	T = 1073 K	emf	[82]
OmN	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	6	+	T = 1173 K	emf	[82]
OmQ	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	6	+	T = 1273 K	emf	[82]
N1	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	55	-	$z = 0.978$	VA	[90]
N2	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	55	+	$z = 0.922$	VA	[90]
N3	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	44	+	$z = 0.801$	VA	[90]
N4	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	77	+	$z = 0.632$	VA	[90]
N5	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	66	+	$z = 0.508$	VA	[90]
N6	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	55	+	$z = 0.404$	VA	[90]
N7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	22	+	$z = 0.285$	VA	[90]
VT1	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	86	-	n/a	VA	[92]
VT2	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	41	-	n/a	VA	[92]
VT3	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	39	-	n/a	VA	[92]
VT4	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	28	-	n/a	VA	[92]
VT5	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	41	-	n/a	VA	[92]
VT6	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	51	-	n/a	VA	[92]
VT7	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	35	-	n/a	VA	[92]
VT8	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	50	-	n/a	VA	[92]
VT9	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	29	-	n/a	VA	[92]
VTA	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	30	-	n/a	VA	[92]
VTB	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	31	-	n/a	VA	[92]
VTC	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	40	-	n/a	VA	[92]
VTD	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	47	-	n/a	VA	[92]
VTE	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	43	-	n/a	VA	[92]
VTF	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	43	-	n/a	VA	[92]
VTG	$\{\ln p(\text{O}_2)_{ij}, T_{ij}, V_i\}^d$	47	-	n/a	VA	[92]
PG	$\{\Delta_{\text{ox}}H'_{\text{O}_2,ij}, z_{ij}, T_i\}$	19	-	T = 873 K	calorimetry	[73]
PP1	$\{\Delta H_{ij}, z'_{ij}, T_i\}^e$	10	+	n/a	calorimetry	[73]
PP2	$\{\Delta H_{ij}, z'_{ij}, T_i\}^e$	14	+	n/a	calorimetry	[73]
PP3	$\{\Delta H_{ij}, z'_{ij}, T_i\}^e$	3	+	n/a	calorimetry	[73]
S	$\{S_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	6	+	T = 298 K	AC	
CG7	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	7	+	$z = 0.70$	AC	[94]
CG9	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	7	+	$z = 0.85$	AC	[94]

Код серии	Измеряемая функция	N_i	Вкл ^a	параметр	Метод измерения	Ссылка
CJ9	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	5	+	$z = 0.9$	AC	[96]
CS9	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	9	+	$z = 0.9$	AC	[97]
CAA	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	7	+	$z = 0.96$	AC	[98]
CsA	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	2	+	$z = 1.0$	AC	[95]
CM4	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	9	-	$z = 0.4$	DSC	[29]
CM7	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	11	-	$z = 0.65$	DSC	[29]
CM8	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	10	-	$z = 0.82$	DSC	[29]
Ca5	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	21	-	$z = 0.5$	DSC	[99]
Ca9	$\{C_{pz,ij}, T_{ij}, z_i\}$	20	-	$z = 0.85$	DSC	[99]
Hg	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$		-	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[113]
HC	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$		-	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[116]
HI	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$		-	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[117]
HP	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$		-	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[119]
HM	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	4	+	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[122]
Hm	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	2	+	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[121]
Ha	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	5	+	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[118]
HZ	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$	7	+	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[114]
HH	$\{\Delta_{ox}H_{ij}, z_{ij}, T_i\}$		-	$T = 298 \text{ K}$	calorimetry	[126]
GA	$\{\Delta_{ox}G_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$		-	$p = 1$	emf	[101]
GF	$\{\Delta_{ox}G_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$		-	$p = 0.21$	emf	[102]
GS	$\{\Delta_{ox}G_{ij}, T_{ij}, \ln p(\text{O}_2)_i\}$	26	+	$p = 1$	emf	[100]

^a Плюс означает, что данная экспериментальная серия была включена в окончательное согласование, минус - исключена из него.

Приложение 8.2. Таблица термодинамических свойств фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$

T/K	z	x	C_{pz}° $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	S° $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{ox}}H^{\circ}$ kJ mol^{-1}	$\ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^{\circ}}$
298.15	0.00	0.00	265.64	311.10	0.00	-29.63	$-\infty$
300.00	0.00	0.00	266.14	312.74	0.49	-29.63	$-\infty$
400.00	0.00	0.00	287.66	392.48	28.26	-29.63	$-\infty$
500.00	0.00	0.00	302.12	458.32	57.79	-29.63	$-\infty$
600.00	0.00	0.00	312.62	514.38	88.56	-29.63	$-\infty$
700.00	0.00	0.00	320.66	563.20	120.24	-29.63	$-\infty$
800.00	0.00	0.00	327.08	606.45	152.63	-29.63	$-\infty$
900.00	0.00	0.00	332.34	645.29	185.61	-29.63	$-\infty$
1000.00	0.00	0.00	336.77	680.54	219.07	-29.63	$-\infty$
1100.00	0.00	0.00	340.55	712.82	252.94	-29.63	$-\infty$
1200.00	0.00	0.00	343.84	742.59	287.17	-29.63	$-\infty$
298.15	0.25	0.00	270.14	320.85	0.00	-53.01	-54.04
300.00	0.25	0.00	270.66	322.52	0.50	-53.01	-53.60
400.00	0.25	0.00	293.29	403.72	28.78	-52.87	-35.75
500.00	0.25	0.00	308.57	470.90	58.92	-52.64	-25.13
600.00	0.25	0.00	319.70	528.20	90.36	-52.36	-18.14
700.00	0.25	0.00	328.25	578.15	122.77	-52.04	-13.21
800.00	0.25	0.00	335.07	622.44	155.95	-51.67	-9.57
900.00	0.25	0.00	340.68	662.24	189.75	-51.28	-6.79
1000.00	0.25	0.00	345.39	698.38	224.06	-50.86	-4.61
1100.00	0.25	0.00	349.43	731.50	258.80	-50.43	-2.87
1200.00	0.25	0.00	352.93	762.06	293.92	-49.97	-1.45
298.15	0.50	0.16	275.60	326.08	0.00	-75.07	-50.21
300.00	0.50	0.16	276.14	327.78	0.51	-75.07	-49.77
400.00	0.50	0.09	299.75	410.70	29.30	-74.70	-31.94
500.00	0.50	0.00	315.03	479.35	60.04	-74.20	-21.40
600.00	0.50	0.00	326.79	537.88	92.16	-73.64	-14.54
700.00	0.50	0.00	335.84	588.96	125.31	-72.98	-9.72
800.00	0.50	0.00	343.07	634.29	159.27	-72.26	-6.16
900.00	0.50	0.00	349.02	675.05	193.88	-71.47	-3.44
1000.00	0.50	0.00	354.02	712.09	229.04	-70.64	-1.31
1100.00	0.50	0.00	358.31	746.04	264.66	-69.76	0.40
1200.00	0.50	0.00	362.03	777.38	300.68	-68.85	1.79

Приложение 8.2. продолжение

T/K	z	x	C_{pz}° Jmol ⁻¹ K ⁻¹	S° Jmol ⁻¹ K ⁻¹	$H^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ kJmol ⁻¹	$\Delta_{ox}H^{\circ}$ kJmol ⁻¹	$\ln \frac{p(O_2)}{p^{\circ}}$
298.15	0.75	0.34	280.05	326.98	0.00	-98.03	-50.69
300.00	0.75	0.34	280.62	328.72	0.52	-98.02	-50.21
400.00	0.75	0.31	305.39	413.09	29.82	-97.51	-31.06
500.00	0.75	0.29	322.21	483.15	61.16	-96.76	-19.66
600.00	0.75	0.26	334.50	543.04	93.96	-95.85	-12.15
700.00	0.75	0.24	343.96	595.34	127.85	-94.81	-6.86
800.00	0.75	0.22	351.52	641.78	162.58	-93.67	-2.95
900.00	0.75	0.20	357.75	683.55	198.01	-92.45	0.04
1000.00	0.75	0.19	362.99	721.53	234.02	-91.16	2.38
1100.00	0.75	0.17	367.48	756.34	270.52	-89.82	4.27
1200.00	0.75	0.15	371.39	788.49	307.44	-88.43	5.80
298.15	1.00	0.43	285.09	319.68	0.00	-123.50	+∞
300.00	1.00	0.43	285.68	321.44	0.53	-123.49	+∞
400.00	1.00	0.40	311.37	407.41	30.33	-122.80	+∞
500.00	1.00	0.38	328.91	478.88	62.29	-121.80	+∞
600.00	1.00	0.36	341.76	540.04	95.76	-120.58	+∞
700.00	1.00	0.34	351.68	593.50	130.38	-119.20	+∞
800.00	1.00	0.32	359.62	640.99	165.90	-117.69	+∞
900.00	1.00	0.30	366.17	683.74	202.15	-116.07	+∞
1000.00	1.00	0.29	371.68	722.61	239.00	-114.36	+∞
1100.00	1.00	0.28	376.41	758.27	276.38	-112.57	+∞
1200.00	1.00	0.27	380.53	791.20	314.20	-110.72	+∞

Приложение 8.3. Массив экспериментальных данных об объемных свойствах фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, включенных в совместную обработку.

Код серии	Измеренная функция	N_i	Вкл	Парметр	Метод измерения	Ссылка
VI	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	10	+	$p = 1$	XRD	[27]
Vm	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	16	+	$p = 1$	XRD	[63]
VO1	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	11	+	$p = 1$	XRD	[72]
VO2	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	9	+	$p = 1$	XRD	[72]
VP	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	24	+	$p = 1$	XRD	[73]
VV	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	7	-	$p = 1$	XRD	[90]
VC	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, T_{ib}, p_i\}$	8	+	$p = 1$	XRD	[105]
VJ	$\{V_{m_{ij}}, z_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	15	+	$p = 1$	ND	[26]
VS1	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	19	+	$p = 1$	XRD	[71]
VS2	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	10	+	$p = 1$	XRD	[71]
VS3	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	5	+	$p = 1$	XRD	[71]
VS4	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	6	+	$p = 1$	XRD	[71]
VS5	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	7	+	$p = 1$	XRD	[71]
VT1	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	9	+	$p = 1$	XRD	[74]
VT1	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	7	+	$p = 1$	XRD	[74]
Vt1	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, z_{ib}, p_i\}$	8	-	$p = 1$	XRD	[103]
Vt1	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, z_{ib}, p_i\}$	8	-	$p = 1$	XRD	[103]
Vt2	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, z_{ib}, p_i\}$	8	-	$p = 1$	XRD	[103]
Vt3	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, z_{ib}, p_i\}$	8	-	$p = 1$	XRD	[103]
VM1	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	11	+	$p = 1$	XRD	[104]
VM2	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	9	+	$p = 1$	XRD	[104]
VM3	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	10	+	$p = 1$	XRD	[104]
VM4	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	11	+	$p = 1$	XRD	[104]
VM5	$\{V_{m_{ij}}, T_{ij}, pO_{2ib}, p_i\}$	12	+	$p = 1$	XRD	[104]
VU1	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	9	+	$p = 10^3 - 1.3 \cdot 10^5$	XRD	[109]
VU2	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	7	+	$p = 10^3 - 1.3 \cdot 10^5$	XRD	[109]
VU3	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	8	+	$p = 10^3 - 1.3 \cdot 10^5$	XRD	[109]
VU4	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	8	+	$p = 10^3 - 1.3 \cdot 10^5$	XRD	[109]
VF	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	9	+	$p = 1 \cdot 10^5$	XRD	[107]
ZJ1	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	11	-	$p = 1 \cdot 10^5$	XRD	[106]
ZJ2	$\{V_{m_{ij}}/V^0, p_{ij}, T_{ij}, z_i\}$	5	-	$p = 1 \cdot 10^5$	XRD	[106]

Приложение 8.4. Массив экспериментальных данных о термодинамических свойствах фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, включенных в совместную обработку.

Код серии	Измеряемая функция	N_i	Вкл ^a	параметр	Метод измерения ^c	Ссылка
CJ	$\{C_{p_{ij}}, T_i\}$	5	+	n/a	Адиабатическая калориметрия	[4]
SJ	$\{S_{ij}, T_i\}$	1	+	n/a	Расчет	[4]
GS	$\{\Delta G_{ij}^{\text{ox}}, T_i\}$	10	+	n/a	ЭДС	[100]
H	$\{\Delta H_{f_{ij}}^{\text{ox}}, T_i\}$	3	+	n/a	Калориметрия растворения	[114] [113]

Приложение 8.5. Массив экспериментальных данных о термодинамических свойствах фазы $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$, включенных в совместную обработку.

Код серии	Измеряемая функция	N_i	Вкл ^a	параметр ^b _{<i>i</i>}	Метод измерения ^c	Ссылка
CG2	{ $C_{p,ij}, T_i$ }	3	+	n/a	Адиабатическая калориметрия	[58]
SG2	{ S_{ij}, T_i }	1	+	n/a	Расчет	[58]
HM2	{ $\Delta H_{f,ij}^{ox}, w_i$ }	1	+	T=298	Калориметрия растворения	[146]
Ha2	{ $\Delta H_{f,ij}^{ox}, w_i$ }	1	+	T=298	Калориметрия растворения	[59]
WT0	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	4	+	p = 1	TGA	[55]
WT4	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	5	+	p = 0.01	TGA	[55]
WT6	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	4	+	p = 10^{-3}	TGA	[55]
WGN	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	2	+	p = 10	TGA	[57]
WG0	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	4	+	p = 1	TGA	[57]
WG3	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	3	+	p = 0.05	TGA	[57]
WG6	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	2	+	p = 10^{-3}	TGA	[57]
WG8	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	2	+	p = 10^{-4}	TGA	[57]
WGA	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	2	+	p = 10	TGA	[57]
WGB	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	1	+	p = 50	TGA	[57]
WGC	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	2	+	p = 100	TGA	[57]
WK	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	11	+	p = 1	TGA	[56]
WK0	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	10	+	p = 1	TGA	[56]
WK0a	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	12	+	p = 1	TGA	[56]
WK2	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	10	+	p = 0.1	TGA	[56]
WK4	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	9	+	p = 0.1	TGA	[56]
WK6	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	7	+	p = 10^{-3}	TGA	[56]
WK8	{ $w_{ij}, T_{ij}, \ln p(O_2)_i$ }	6	+	p = 10^{-4}	TGA	[56]

Приложение 8.6. Таблица термодинамических свойств фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

T/K	C_p^0 Дж/моль/К	S^0 Дж/моль/К	$HT-H_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{ox}H^0$ кДж/моль
298.15	320.589	365.357	0	-140.158
300	321.259	367.342	0.59371	-140.162
400	350.349	464.044	34.2775	-140.192
500	370.128	544.473	70.3579	-139.965
600	384.589	613.296	108.128	-139.556
700	395.727	673.451	147.166	-139.009
800	404.637	726.895	187.199	-138.353
900	411.971	774.991	228.041	-137.607
1000	418.145	818.725	269.555	-136.786
1100	423.434	858.833	311.641	-135.902
1200	428.031	895.878	354.219	-134.962
1300	432.075	930.302	7.228	-133.974

Приложение 8.7. Таблица термодинамических свойств фазы $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+w}$

w	T/K	C_p^0 Дж/моль/К	S^0 Дж/моль/К	$HT-H_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{ox}H^0$ кДж/моль	$\ln PO_2/P^0$
0	298.15	588.274	695.04	0	-150.7	$-\infty$
0	300	589.37	698.682	1.08932	-150.7	$-\infty$
0	400	636.868	875.232	62.5727	-150.7	$-\infty$
0	500	668.981	1021	127.958	-150.7	$-\infty$
0	600	692.368	1145.14	196.081	-150.7	$-\infty$
0	700	710.332	1253.27	266.253	-150.7	$-\infty$
0	800	724.673	1349.1	338.028	-150.7	$-\infty$
0	900	736.46	1435.15	411.102	-150.7	$-\infty$
0	1000	746.369	1513.27	485.257	-150.7	$-\infty$
0	1100	754.851	1584.82	560.329	-150.7	$-\infty$
0	1200	762.217	1650.82	636.19	-150.7	$-\infty$
0	1300	768.693	1712.09	712.743	-150.7	$-\infty$
0.25	298.15	590.174	695.239	0	-185.216	-72.6584
0.25	300	591.359	698.893	1.09292	-185.219	-72.0577
0.25	400	642.766	876.587	62.9833	-185.182	-47.8412
0.25	500	677.617	1023.98	129.103	-184.831	-33.4039
0.25	600	703.05	1149.89	198.196	-184.257	-23.9279
0.25	700	722.612	1259.79	269.519	-183.513	-17.3107
0.25	800	738.246	1357.34	342.589	-182.635	-12.4876
0.25	900	751.107	1445.06	417.076	-181.647	-8.86109
0.25	1000	761.925	1524.77	492.742	-180.568	-6.07056
0.25	1100	771.189	1597.83	569.409	-179.411	-3.88535
0.25	1200	779.239	1665.29	646.94	-178.186	-2.15128
0.25	1300	786.318	1727.95	725.225	-176.901	-0.761466
0.5	298.15	592.074	696.029	0	-212.435	-57.0166
0.5	300	593.347	699.696	1.09652	-212.442	-56.5202
0.5	400	648.663	878.534	63.394	-212.368	-36.5095
0.5	500	686.254	1027.56	130.247	-211.666	-24.5957
0.5	600	713.732	1155.22	200.312	-210.517	-16.8021
0.5	700	734.893	1266.9	272.785	-209.029	-11.3866

w	T/K	C_p^0 Дж/моль/К	S^0 Дж/моль/К	$HT-H_{298}$ кДж/моль	$\Delta_{ox}H^0$ кДж/моль	$\ln PO_2/P^0$
0.5	800	751.82	1366.17	347.15	-207.273	-7.46468
0.5	900	765.753	1455.56	423.05	-205.298	-4.53919
0.5	1000	777.48	1536.86	500.227	-203.14	-2.30944
0.5	1100	787.528	1611.44	578.49	-200.825	-0.583053
0.5	1200	796.261	1680.35	657.689	-198.375	0.768669
0.5	1300	803.943	1744.4	737.707	-195.806	1.83496
0.75	298.15	593.975	696.509	0	-236.46S	-51.0267
0.75	300	595.336	700.187	1.10011	-236.47	-50.5532
0.75	400	654.561	880.169	63.8046	-236.36	-31.4588
0.75	500	694.891	1030.82	131.392	-235.306	-20.0949
0.75	600	724.414	1160.25	202.427	-233.583	-12.6677
0.75	700	747.173	1273.7	276.051	-231.351	-7.51412
0.75	800	765.393	1374.7	351.711	-228.717	-3.78856
0.75	900	780.4	1465.74	429.023	-225.755	-1.0158
0.75	1000	793.036	1548.64	507.712	-222.518	1.09176
0.75	1100	803.866	1624.74	587.57	-219.045	2.71818
0.75	1200	813.282	1695.1	668.438	-215.37	3.9866
0.75	1300	821.568	1760.53	750.189	-211.516	4.98239
1	298.15	595.875	690.124	0	-261.394	$+\infty$
1	300	597.325	693.814	1.10371	-261.407	$+\infty$
1	400	660.458	874.94	64.2153	-261.26	$+\infty$
1	500	703.527	1027.22	132.537	-259.855	$+\infty$
1	600	735.095	1158.41	204.542	-257.557	$+\infty$
1	700	759.454	1273.63	279.317	-254.581	$+\infty$
1	800	778.966	1376.36	356.272	-251.07	$+\infty$
1	900	795.046	1469.06	434.997	-247.12	$+\infty$
1	1000	808.592	1553.55	515.197	-242.803	$+\infty$
1	1100	820.205	1631.18	596.651	-238.174	$+\infty$
1	1200	830.304	1702.99	679.188	-233.273	$+\infty$
1	1300	839.193	1769.8	762.672	-228.135	$+\infty$

Приложение 8.8. Статистические параметры рекомендованных решений

Y123

группа	$\sqrt{\sigma_{r,i}^2}$	$\sqrt{\gamma_a}$	$\sqrt{\gamma_b}$
T_O	11.4 К	2.61	7.19
X	0.0388	2.61	7.19
Z	0.00743	2.61	7.19
O	0.106	2.61	7.19
N	0.156	2.61	7.19
P	4.54 кДж/моль	2.61	7.19
S	2.51 Дж/моль/К	2.61	7.19
C	0.813 Дж/моль/К	2.61	7.19
H	5.01 кДж/моль	2.61	7.19
G	1.00 кДж/моль	2.61	7.19

Y124 – Y247

группа	$\sqrt{\sigma_{r,i}^2}$	$\sqrt{\gamma_a}$	$\sqrt{\gamma_b}$
W	0.0189	1.935	0.021
AB1	7.220 К	1.935	0.021
BC1	7.220 К	1.935	0.021
AB1	7.220 К	1.935	0.021
TA1, TB1, TC1	16.95 К	1.935	0.021
S	0.915 Дж/моль/К	1.935	0.021
C	0.818 Дж/моль/К	1.935	0.021
H	5.01 кДж/моль	1.935	0.021
G	4.72 кДж/моль	1.935	0.021