12

На правах рукописи

Кравченко Анна Владимировна

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Pr-Ba-Cu-O И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОЖНЫХ КУПРАТОВ $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание

ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2002 г.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН и на Факультете наук о материалах МГУ им.М.В.Ломоносова

Научные руководители: академик РАН Третьяков Ю.Д.
к.х.н. Гудилин Е.А. Евгений Алексеевич

Официальные оппоненты: чл.-корр. РАН, проф. Холькин А.И.
д.х.н. Шевельков А.В. Андрей Владимирович

Ведущая организация: Институт физики твердого тела РАН

Защита состоится: "25" июня 2002 года в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01. в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН.

Автореферат разослан "23" мая 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Л.И. Очертянова

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. Сложные купраты состава $RBa_2Cu_3O_z$ (R123) с редкоземельными элементами (РЗЭ) начала ряда (La, Nd, Sm, Eu, Gd) привлекают повышенное внимание из-за возможности создания на их основе материалов с рекордными сверхпроводящими характеристиками (ВТСП). В отличие от них, изоструктурная фаза $PrBa_2Cu_3O_z$ с перовскитоподобной кислород-дефицитной структурой занимает уникальное положение. Так, несмотря на близкое строение элементарной ячейки, она проявляет ряд аномальных свойств, самое известное из которых - отсутствие сверхпроводимости. В то же время, наличие широкой области твердого раствора замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ (Pr123ss), параметры решетки и коэффициенты термического расширения которого близки к соответствующим значениям для сверхпроводящих фаз - делает перспективным использование Pr123ss в микроэлектронике для эпитаксии сверхпроводящих пленок и дизайна сложных гетероструктур. Изменение катионного состава твердых растворов $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ позволяет гибко контролировать электрофизические свойства подобных барьерных материалов, а небольшая степень рассогласования параметров препятствует нарушению морфологии сверхпроводящих пленок. Все вышесказанное сделало возможным широкое использование Pr123 в прототипах различных тонкопленочных устройств на основе ВТСП.

Очевидно, что для изучения фундаментальных причин аномальных свойств Pr123 и для разработки эффективных методов получения материалов на основе этой фазы необходимы детальные экспериментальные исследования системы Pr-Ba-Cu-O, и, в частности, твердого раствора замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$. К настоящему времени

известны лишь немногочисленные примеры близких по природе систем (Y-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O), которые достаточно хорошо изучены и для которых предложены реалистичные (в том числе и трехмерные) модели фазовых диаграмм. Фазовые соотношения в системе Pr-Ba-Cu-O исследованы недостаточно, а имеющиеся данные часто противоречивы, что особенно наглядно проявляется при определении максимальной степени замещения в твердом растворе состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, синтез которого, как правило, проводится в неоптимальных условиях, а анализ оказывается некорректным или неполным. Появившиеся недавно сообщения о синтезе сверхпроводящих образцов фазы Pr123 еще более усилили противоречия, существовавшие в литературе, а, с другой стороны, привели к значительному росту числа публикаций, направленных на выявление причин аномального поведения празеодим-бариевого купрата.

Цель настоящей работы заключалась в установлении фазовых соотношений в системе Pr-Ba-Cu-O, структуры и свойств твердого раствора замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$. В связи с вышесказанным, тема является актуальной с фундаментальной и практической точек зрения. В рамках выполнения основной цели исследования решался ряд отдельных задач, связанных с

- оптимизацией процессов синтеза фазы твердого раствора различного состава,

- построением политермического квазибинарного сечения $BaCuO_2$ – "$Pr_2Cu_2O_5$", включающего в себя всю область твердого раствора замещения состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$,

- установлением пределов кислородной нестехиометрии и связанных с ними изменений параметров решетки твердого раствора,

- определением энтальпии образования твердого раствора в зависимости от степени замещения и индекса кислородной нестехиометрии,

- поиском состояний твердого раствора, в которых возможно возникновение сверхпроводимости,

- изучением локальной структуры твердого раствора в зависимости от состава и способа приготовления образцов для установления корреляции между параметрами кристаллической и локальной структуры, а также проявляемыми физическими свойствами.

В качестве объектов исследования были выбраны сложные купраты состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с различными степенями замещения бария на празеодим (x= 0.0, 0.1 ... 0.9, 1.0). Многокомпонентность, структурная сложность и аномальность поведения объекта исследований требует выработки комплексных подходов к решению поставленных задач. Поскольку твердый раствор замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ - сложная оксидная фаза переменного состава, крайне чувствительная к условиям синтеза и термообработки, для получения необходимых составов были выбраны различные методы синтеза, включая керамический, с использованием плава нитратов, распылительной сушки и сублимационного обезвоживания. С целью повышения надежности результатов исследования в работе был использован комплексный подход к физико-химическому анализу состояния твердого раствора, включавший как традиционные методы (РФА, ТГА, йодометрия, оптическая и сканирующая микроскопия, электронно-зондовый микроанализ), так и методы, позволяющие непосредственно изучать локальную структуру образцов (ЯГР).

Научная новизна работы. Впервые с использованием методов химической гомогенизации реагентов синтезированы поликристаллические образцы состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$. С использованием комплекса методов физико-химического анализа построено квазибинарное сечение $BaCuO_2$ – "$Pr_2Cu_2O_5$", включающее в себя всю область твердого раствора замещения состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$. Определены значения энтальпий образования фазы твердого раствора во всем интервале составов, соответствующих области гомогенности, и выявлены причины, ответственные за нелинейный характер этой зависимости. Впервые исследована кислородная нестехиометрия твердого раствора состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ во всей области доступных значений степеней замещения и в широком интервале температур. Систематически исследовано влияние температуры, продолжительности высокотемпературной обработки в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода и условий окисления образцов на параметры кристаллической решетки. Методом мессбаэуровской спектроскопии исследовано локальное кислородное окружение зондовых атомов ^{57}Fe в фазе с предельной степенью замещения x $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$.

Практическая значимость работы.

1. Близость параметров решетки синтезированного в работе твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ к аналогичным параметрам сверхпроводящих фаз $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ открывает возможность его использования в качестве материала подложек для эпитаксии сверхпроводящих пленок и дизайна сложных гетероструктур.

2. Сравнение эффективности различных методов синтеза твердого раствора на основе празеодим-бариевого купрата позволяет успешно

синтезировать другие перовскитные металлоксидные фазы, близкие по строению и химическим свойствам к фазе $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$.

3. Исследования локальной структуры, кислородной нестехиометрии сложного купрата празеодима-бария и их взаимосвязи дополняет известные литературные данные и углубляет познания в области химии нестехиометрических фаз.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Выбор использованных методов получения оксидных фаз, значительно различающихся по степени неравновесности процессов формирования твердофазных продуктов, дисперсности частиц реагентов и их химической однородности, свидетельствует о том, что керамическая технология не позволяет получить твердые растворы состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с высокими степенями замещения ($x > 0.6$), в то время как методы химической гомогенизации реагентов приводят к получению твердых растворов с $x \sim 1.0$.

2. С использованием методов химической гомогенизации и комплекса методов физико-химического анализа предложена схема квазибинарного сечения $BaCuO_2$ – "$Pr_2Cu_2O_5$", включающего в себя всю область твердых растворов замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$. Указанное квазибинарное сечение имеет ряд особенностей, в частности, уникальную куполообразную форму верхней границы области стабильности $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, не характерную для купратов-аналогов с участием La, Nd, Sm, Eu.

3. Нелинейный характер установленных температурных зависимостей квазиравновесного содержания кислорода во всей области доступных значений степени замещения твердого раствора состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ связан с существованием концентрационных

фазовых переходов, приводящих также к немонотонному изменению симметрии кристаллической решетки твердого раствора.

4. Систематическое исследование влияния температуры, продолжительности высокотемпературной обработки в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода и условий окисления образцов свидетельствует, что возможное возникновение сверхпроводимости в системе может наблюдаться лишь для достаточно узкого диапазона параметров синтеза.

5. Методом мессбаэуровской спектроскопии показано, что состав с предельной степенью замещения x $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$, кристаллизующийся в ромбической сингонии, обнаруживает специфический тип локального кислородного окружения зондовых атомов ^{57}Fe, отличающийся от незамещенных составов Pr123 и связанный со сверхструктурным упорядочением ионов празеодима и бария.

Апробация работы. Результаты работы доложены на 5-ом Международном семинаре "Высокотемпературная сверхпроводимость и новые неорганические материалы" (Москва, 1998 г.), на 14-ом Международном симпозиуме "Реакционная способность твердых тел" (Венгрия, Будапешт, 2000 г.), на 5-ом Международном керамическом семинаре (Германия, Штайнфурт, 2001), а также на ежегодных Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов –1999, 2000" (Москва, МГУ).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 работах, в том числе в 4-х статьях в российских и зарубежных

научных журналах и 3-х тезисах докладов на международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, иллюстрирована 22 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 147 ссылок.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

Содержание работы.

I. Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулирована цель и основные задачи работы, а также перечислены новые результаты, полученные автором.

II. **Литературный обзор,** состоящий из пяти частей, посвящен сравнительному анализу систем R-Ba-Cu-O (R – редкоземельный элемент), особое внимание при этом уделено системе Pr-Ba-Cu-O.

В части 1 рассмотрена «химическая эволюция» сверхпроводников от металлической ртути (4.2 К) к ртуть-содержащим ВТСП (164 К).

Часть 2 посвящена анализу общих структурных мотивов, характерных для сложных ВТСП-купратов, и их роли в возникновении сверхпроводимости. Отмечается также тенденция к усложнению кристаллической структуры ВТСП-фаз по мере их открытия. На примере фаз R123 рассмотрено влияние редкоземельного элемента R на кристаллическую структуру, сделан вывод о тесной взаимосвязи структуры и свойств фаз R123 с общими закономерностями электронного строения в ряду элементов Y, La, Ce, Pr, Nd, ... Lu. Подчеркнуто, что в семействе сверхпроводников R123 фаза Pr123 занимает уникальное положение и проявляет ряд аномальных свойств,

наиболее известное из которых – отсутствие сверхпроводимости. Рассмотрены основные модели подавления сверхпроводимости в этой фазе.

В части 3 проведен подробный сравнительный анализ имеющихся данных о фазовых соотношениях в системах R-Ba-Cu-O. Показано, что одной из причин аномального поведения системы Pr-Ba-Cu-O может являться склонность празеодима к проявлению стабильной степени окисления +4, что не характерно для других редкоземельных элементов, образующих фазы R123. Проведен анализ квазибинарных и квазитройных систем, а также рассмотрены наиболее важные политермические сечения, представляющие практический интерес с точки зрения получения материалов на основе фаз 123.

Часть 4 посвящена основным тенденциям в современных методах синтеза новых ВТСП-фаз. Рассмотрены как методы получения керамических образцов, так и наиболее перспективные методы выращивания монокристаллов. Особое внимание уделено анализу существующих в литературе сообщений о синтезе фазы Pr123, обладающей сверхпроводящими свойствами.

В части 5 определены цель и задачи исследования.

III. **Экспериментальная часть** посвящена описанию использованных методов синтеза фазы переменного состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ (x=0.0 – 1.0), а также методов аналитических исследований. Для решения поставленных задач в работе были использованы РФА, ДТА/ТГ, йодометрическое титрование, растровая электронная микроскопия, высокотемпературная оптическая микроскопия, микрозондовый анализ, мессбауэровская спектроскопия, измерение электрического сопротивления *in situ*.

IV. **Обсуждение результатов** состоит из шести частей и содержит анализ результатов, полученных в работе.

В части I обсуждается влияние метода синтеза фазы переменного состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ на предельно достигаемую степень замещения x. Показано, что традиционный керамический метод, который наиболее часто используется для получения фазы $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ и характеризуется длительными временами термической обработки вследствие достаточно больших размеров зерен и неоднородности смешения реагентов, не приводит к синтезу составов с $x > 0.6$ даже в результате длительных отжигов, а следовательно, неэффективен для получения образцов $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с большими степенями замещения. Таким образом, показано, что для получения фаз требуемого состава и анализа фазовых соотношений в рассматриваемой системе Pr-Ba-Cu-O необходимо использовать методы химической гомогенизации, позволяющие синтезировать фазу Pr123ss за относительно небольшие временные интервалы, а также получать образцы с большими значениями степени замещения x ($x > 0.6$). Только в этом случае может быть определена предельная степень замещения в твердом растворе $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, достигающая, по нашим данным, величины $x=0.9$ при 950°C. Последнее становится возможным, по-видимому, вследствие достаточно высокой активности получаемых оксидных порошков в процессах твердофазного взаимодействия. Отмеченные особенности химических методов синтеза приводят также к повышению гомогенности получающегося продукта.

В части 2 предложена схема фазовых соотношений в квазибинарном политермическом сечении $1/2BaCuO_2$ – $1/4\{Pr_2CuO_4+CuO\}$ при $P(O_2)=0.21$ атм, включая всю область твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ (рис.1), построенная на основании исследований с использованием термического и рентгенофазового анализа,

высокотемпературной оптической микроскопии, измерений электрического сопротивления *in situ*, литературных данных, а также с учетом ранее изложенных результатов (глава IV.1).

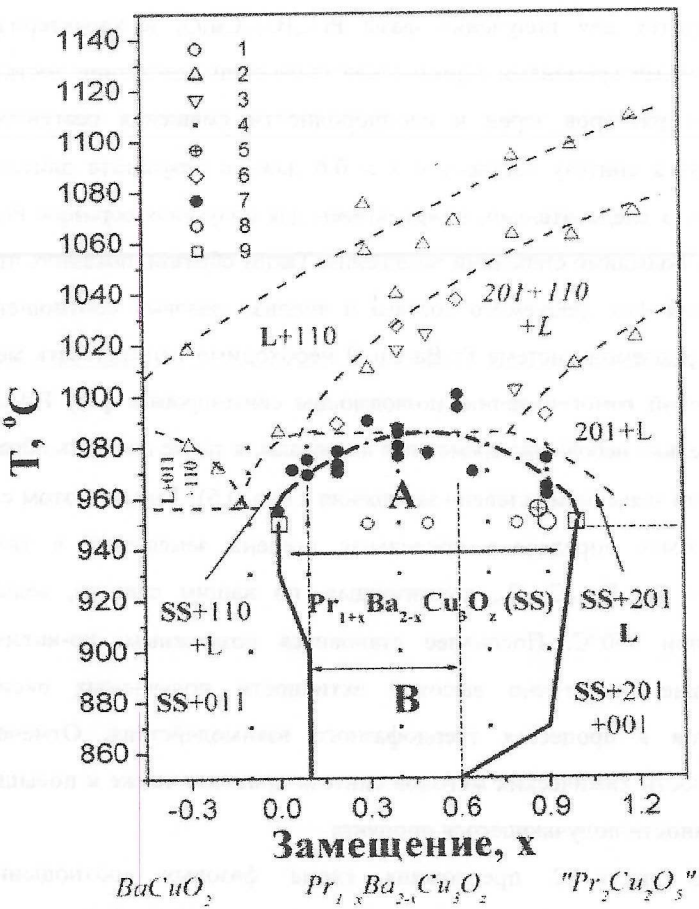

Рис.1. Схема квазибинарного политермического сечения ½$BaCuO_2$ – 1/4{Pr_2CuO_4+CuO} при pO2=0.21 атм. Верхняя граница устойчивости твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, (описываемая полином второго порядка Tp(x) (°C) = 960(4) + 105(23)* x – 107(24)* x^2, штих-пунктирная линия) определена с использованием данных о начале эндотермических пиков ДТА, закалочных экспериментов и литературных источников.

Установлено, что предельная степень замещения в этой фазе может достигать величины x=0.9 при 950°C, а максимальная температура перитектического распада (1000°C) характерна для составов с x=0.4 – 0.6, что отличает рассматриваемую систему Pr-Ba-Cu-O от аналогичных редкоземельных систем, в которых термическая стабильность твердого раствора состава $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ (R=Nd, Sm, Eu, ...) уменьшается при замещении части бария на редкоземельный элемент (увеличение x), что связывают с симбатным возрастанием степени гетеровалентного замещения и степени окисления меди. Линия солидуса для твердого раствора Pr123ss лежит при аномально низких температурах, а в надсолидусной области в равновесии с ним могут, в зависимости от фигуративной точки состава, находиться двойные оксиды $BaCuO_2$, $PrBaO_3$ или Pr_2CuO_4. Построенная в работе схема квазибинарного сечения отличается от общепринятой.

Предложены два возможных объяснения подобному аномальному поведению системы Pr-Ba-Cu-O. Во-первых, стабильность твердого раствора по отношению к его перитектическому распаду зависит от энергии Гиббса для образующихся при распаде фаз. В этом случае смещение максимума плавления может быть связано с отсутствием в равновесии «обычных» фаз R211 или R422 и появлением фазы $PrBaO_3$, содержащей четырехвалентный празеодим. Во-вторых, стабилизация фазы твердого раствора может происходить за счет энтропийных факторов, вызванных замещением, которое приводит к разупорядочению подрешеток празеодима и бария, а также кислорода. При этом избыток «дырочных» носителей заряда при гетеровалентном замещении может локализоваться не на меди, как в других системах, а на празеодиме, обладающим аномальной устойчивостью четырехвалентного состояния.

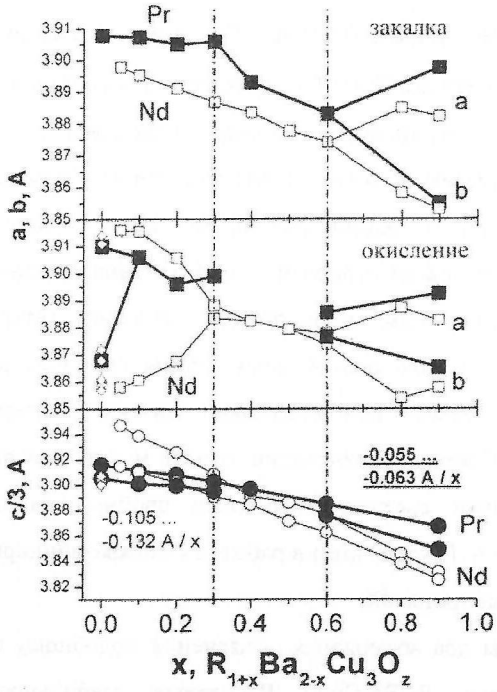

Рис.2. Зависимость параметров элементарной ячейки фазы переменного состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ от степени замещения x.

Часть 3 включает в себя анализ параметров решетки твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с различными степенями замещения x (рис.2). Показано, что в зависимости от катионного и анионного состава твердый раствор может обладать различной структурой. Отражением этого факта является то, что область существования твердых растворов можно условно разделить на три интервала (рис.2). В первом из них ($0 \le x \le 0.1$) образцы характеризуются либо тетрагональной (после получения и закалки с высоких температур), либо ромбической (после окисления) симметрией элементарной ячейки. Параметры a и $c/3$ ($a<c/3$) в этом интервале закономерно уменьшаются из-за замещения ионами Pr^{3+} ионов

Ba^{2+} с большим ионным радиусом. При дальнейшем замещении Ba^{2+} на Pr^{3+} происходит изменение заселенности кислородных позиций, в том числе «запрещенных» (цепочек упорядоченных вакансий), что приводит к «тетрагонализации» структуры окисленных образцов при $x \approx 0.1$-0.2. Твердый раствор в этом интервале составов ($0.1<x<0.6$, «336» фаза) представляет собой тетрагональную фазу, в которой, в отличие от 123 фазы, катионная и анионные подрешетки разупорядочены. Наконец, для составов третьего интервала ($0.6<x\leq0.9$) наблюдается ромбическое искажение элементарной ячейки (рис.3). Фаза типа 213 является ромбической во всей области ее существования, включая высокотемпературную область.

В отличие от модельной, широко исследованной системы Nd-Ba-Cu-O, данная фаза твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ обладает следующими специфическими чертами:

1) параметры *a(b)* закаленных образцов твердого раствора Pr123ss больше соответствующих параметров решетки твердого раствора Nd123ss,

2) угловой коэффициент уменьшения параметра *c* твердого раствора Pr123ss по мере замещения бария на празеодим в два раза меньше, чем в случае Nd123ss,

3) разность параметров *a* и *b* окисленного твердого раствора Pr123ss меньше, чем в случае Nd123ss,

4) параметр решетки *c* твердого раствора Pr123ss значительно (и воспроизводимо) меньше, чем в случае Nd123ss и не выпадает из общего хода зависимости этого параметра от степени замещения.

Первые два признака естественным образом объясняются большим по сравнению с Nd^{3+} (0,99 Å) ионным радиусом Pr^{3+} (1,00 Å), так что $R(Ba^{2+})>R(Pr^{3+})>R(Nd^{3+})$ (ионный радиус Ba^{2+}=1,38 Å). Остальные две

характерные черты свидетельствуют, по всей видимости, о наличии типичного разупорядочения празеодима и бария между их кристаллографическими позициями, вероятно, являющегося в силу большего ионного радиуса Pr^{3+} даже более сильным фактором, чем в случае неодимовой системы.

Возникновение ромбического искажения элементарной ячейки является следствием упорядочения ионов бария и неодима в бариевых позициях, отличного от упорядочения, характерного для незамещенной фазы 123. Фазы 123 и 213, принадлежащие противоположным концам области гомогенности твердых растворов, являются различными структурными типами. Возникновение структуры, состоящей из чередующихся цепочек ионов бария и цепочек ионов неодима в бариевой позиции, предопределяет также переупорядочение ионов кислорода. Интересно отметить, что этот переход является вторичным явлением, поскольку ромбичность 213 фазы связана с особенностями катионной подрешетки.

В части 4 исследовано влияние характера упорядочения катионов в фазе $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ на равновесное содержание кислорода в фазе твердого раствора (рис.3).

В 123 фазе, обладающей максимальной кислородной нестехиометрией, упорядочение кислородной подрешетки при понижении температуры (окислительный отжиг) вызывает изменение симметрии решетки. Этот тетра-орто-переход является следствием изменения кислородного содержания в фазе и невозможностью присутствия кислорода в разупорядоченном состоянии при концентрациях, выше критической. В фазе 336 становится невозможным присутствие чередующихся высокоупорядоченных цепочек –O-Cu-O- и цепочек упорядоченных вакансий, поскольку статистически

распределенные ионы Pr^{3+} в позициях бария способствуют вхождению дополнительных атомов кислорода в позиции кислородных вакансий.

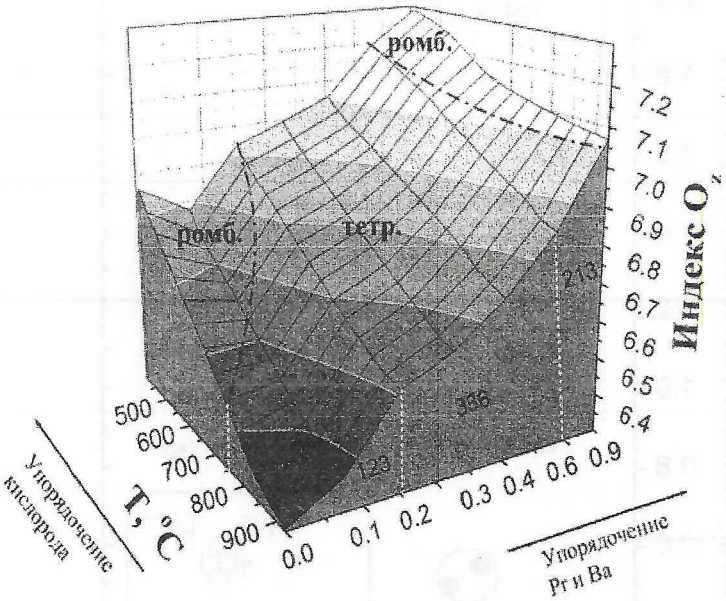

Рис.3. Сечение $P(O_2)$-T-x-z-диаграммы системы $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ при $P(O_2)$=0.21атм.

Показано также, что температурная зависимость z(T) содержания кислорода в твердом растворе $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_3O_z$ имеет, в отличие от известного (базового) соединения $PrBa_2Cu_3O_z$, ярко выраженный сигмоидный характер с точкой перегиба в районе 690-720°C. Учитывая, что по сравнению с фазой 123 фаза 213 имеет более узкую область кислородной нестехиометрии на фоне его более высокого абсолютного содержания (z=7.0-7.3 и z=6.2-6.95, соответственно), рассмотренные особенности свидетельствуют о структурном фазовом переходе, отличном от «тетра-орто» перехода фазы 123.

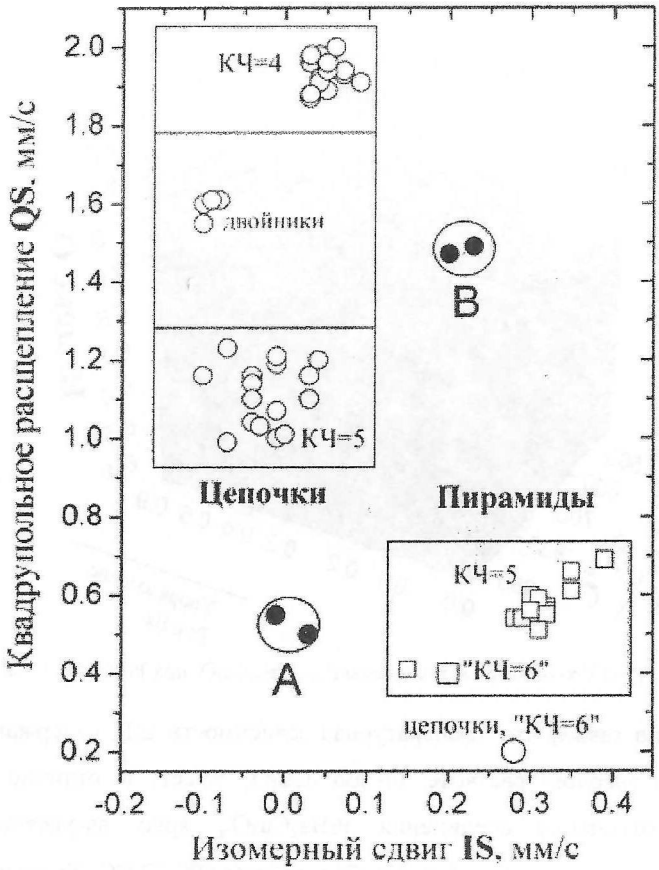

Рис.4 Общепринятая интерпретация структурной принадлежности зондовых атомов ^{57}Fe, находящихся в различных кристаллографических позициях меди: "цепочки" Cu1-O или «пирамиды» Cu_2O_5 (разброс точек на графике внутри групп соответствует образцам с различным индексом кислородной нестехиометрии, а также различным типам образцов, использованным для получении спектров - монокристаллы, керамика, тонкие пленки). Данные, получены в настоящей работе, изображены черными окружностями.

Часть 5 посвящена анализу мессбауэровских спектров образцов $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$. Спектры представляют собой суперпозицию двух дублетов A и B, параметры которых отличаются от общепринятых значений для фаз типа $RBa_2Cu_3O_z$ (R=Y, Pr, Nd, ...) (рис.4), а спектральный вклад компонент изменяется при варьировании индекса кислородной нестехиометрии. Наиболее вероятно, что в отличие от фаз $RBa_2Cu_3O_7$ структура $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_3O_z$ характеризуется наличием в кислород-дефицитных плоскостях «медь-кислород» дополнительных фиксированных атомов кислорода, что облегчает образование пятикоординированных полиэдров «железо-кислород» в позиции Cu1 «цепочек».

Полученные данные позволяют предположить, что фаза $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_3O_z$ изоструктурна фазе $Nd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_3O_z$ и может быть использована как перспективный «барьерный» материал для подложек и гетероструктур.

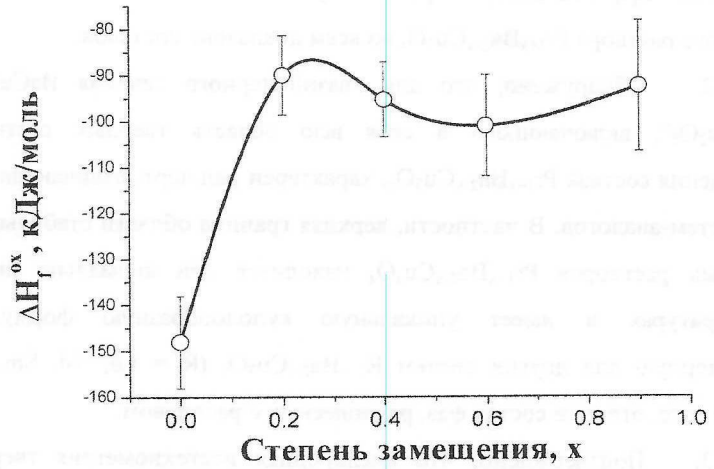

Рис.5. Зависимость энтальпии образования из оксидов фазы $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6.9}$ от параметра замещения x.

В части 6 определена зависимость энтальпии образования твердого раствора замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6.9}$ от его химического состава (рис.5). Показано, что фаза с x=0 имеет в 1.5 раза большую величину ΔH^{ox}_f по сравнению с замещенными составами, в то время как термическая стабильность твердого раствора замещения, напротив, повышается (рис.1) при увеличении степени замещения вплоть до x~0.6. Подобное поведение может, вероятно, свидетельствовать, что в стабильность кристаллической решетки твердого раствора вносит вклад энтропийный фактор, связанный с катионным разупорядочением в подрешетках празеодима и бария.

V. Выводы.

1. Установлено, что химическая гомогенизация является наиболее эффективным и рекомендуемым методом синтеза фазы твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ во всем диапазоне составов.

2. Обнаружено, что для квазибинарного сечения $BaCuO_2$ – "$Pr_2Cu_2O_5$", включающего в себя всю область твердых растворов замещения состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, характерен ряд черт, отличающих его от систем-аналогов. В частности, верхняя граница области стабильности твердых растворов $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ находится при аномально низких температурах и имеет уникальную куполообразную форму, не характерную для других систем $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ (R = La, Nd, Sm, Eu), кроме того, отличен состав фаз, равновесных с расплавом.

3. Подтверждено, что кислородная нестехиометрия твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ достаточно хорошо согласуется с аналогичными параметрами твердого раствора $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ и не проявляет признаков, которые можно было бы ожидать в случае присутствия

празеодима в степени окисления +4. Показано, что нелинейный характер наблюдающихся температурных зависимостей квазиравновесного содержания кислорода связан с существованием концентрационных фазовых переходов, приводящих также к немонотонному изменению параметров кристаллической решетки твердого раствора.

4. Найдено, что изменение параметров решетки твердого раствора с различными степенями замещения свидетельствует о наличии разупорядочения празеодима и бария между их кристаллографическими позициями, являющегося в силу большего ионного радиуса Pr^{3+} более значимым фактором, чем в случае неодимовой системы, что может быть одной из важнейших причин подавления сверхпроводимости.

5. Впервые методом мессбаэуровской спектроскопии исследовано локальное кислородное окружение зондовых атомов ^{57}Fe в фазе с предельной степенью замещения x $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$. Установлено, что для образцов с высокими степенями замещения, кристаллизующихся в ромбической сингонии, реализуется специфический тип кислородного упорядочения, отличающийся от незамещенных составов Pr123 и связанный с новым типом упорядочения ионов празеодима и бария.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 98-03-32575а, 01-03-32828а, МАС 02-03-06279).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах.

1. А.В.Кравченко, Е.А.Гудилин, И.С.Безверхий, Д.М.Предтеченская, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков – Синтез ромбической фазы $Pr_1(Ba_{0.55}Pr_{0.45})_2(Cu_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05})_3O_z$ и мессбауэровское исследование локального кислородного окружения зондовых атомов железа. Журн. неорг. химии, 2000, том 45, №7, с.1093 – 1099.

2. E.A.Goodilin, E.A.Trofimenko, E.A.Pomerantseva, A.P.Soloshenko, A.V. Kravchenko, I.S. Bezverkhy, J. Hester, V.V. Petrykin, N.N. Oleynikov and Yu.D. Tretyakov - Phase diagrams, crystal growth and structural features of $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ superconductors (RE = La, Nd, Pr, Sm, Eu). Physica C, 2000, Vol. 341-348 (1-4), pp. 619-620.

3. А.В. Кравченко, Е.А. Гудилин, В.А. Кецко, Н.Н. Олейников, Ю.Д. Третьяков - Особенности фазовых соотношений в системе Pr-Ba-Cu-O. Доклады Академии Наук, 2002, том 382, №1, с.1-4.

4. А.В.Кравченко, Е.А.Гудилин, И.В.Архангельский, Ю.Д.Третьяков - Особенности кислородной нестехиометрии и структуры $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$. Доклады Академии Наук, 2002, том 385, №4, с.24-28.

5. Yu.D.Tretyakov, A.V.Kravchenko, E.A.Goodilin – Anomalous features of Pr123ss solid solution. In Proc. of IV Steinfurter Keramic-Seminar, November 28 - 30, 2001, Germany.

6. A.Kravchenko, E.Eremina, A.Gubin, D.Lundin, Yu.Tretyakov – Investigation of stability region for $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ solid solution. In Proc. High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (MSU-HTSC V), Martch 24-29, 1998, Moscow, Russia, S-44.

7. A.V.Kravchenko, E.A.Goodilin, Yu.D.Tretyakov – Investigations on the phase diagram of the Pr-Ba-Cu-O system. In The Reactivity of Solids, August 27-31, 2000, Budapest, Hungary, poster 116.

Отпечатано на ризографе
в ОНТИ ГЕОХИ РАН
Тираж 100 экз.