

Проблема химической неоднородности ВТСП на примере системы К-Ва-Ві-О

Л.А. Клинкава,¹ В.И. Николайчик,² Н.В. Барковский,¹ В.К. Федотов¹

¹Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Россия

²Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, 142432 Черногловка, Россия

Характерной особенностью высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является их химическая неоднородность, обусловленная сложным перитетическим характером их плавления [1]. Основным руководством для получения однофазного материала служит фазовая диаграмма (ФД). Обычно ФД строится по данным визуально-политермического дифференциально-термического, гравиметрического, локально-рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов.

Мы обнаружили недостаточность используемых методов по причине их интегрального характера при исследовании фазовых соотношений в системе К-Ва-Ві-О. Эта система, по нашему мнению, является аналогом системы Y-Ва-Cu-O, в связи с чем, она была выбрана как модельная для понимания химической природы ВТСП.

Согласно литературным данным, в системе К-Ва-Ві-О имеется ряд твердых растворов BaViO_{3-x} , $\text{Ba}_x\text{ViO}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ViO}_3$ [2, 3]. Выполненные нами экспериментальные исследования фазовых равновесий в этой системе с привлечением таких новых методов исследования состава и тонкой структуры, как электронная микроскопия с системой измерения элементного состава, обнаружили отсутствие твердых растворов.

В кислороддефицитной системе BaViO_{3-x} выявлено наличие четырех перовскитоподобных фаз дискретного ряда $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}^{+3}_{n+1}\text{Vi}^{+5}_{n-1}\text{O}_{6n-1}$, структура которых характеризуется упорядочением Ві-плоскостей, содержащих ионы висмута в степени окисления +3 и +5 [4].

В системе Ва-Ві-О синтезированы и охарактеризованы 38 новых фаз, которые отнесли к гомологическим рядам $\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ и $\text{Va}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ [5]. Все эти фазы плавятся инконгруэнтно, имеют узкие поля кристаллизации (10-30°C) и структура их перовскитоподобна. Наблюдение в просвечивающем электронном микроскопе картин электронной дифракции в сочетании с одновременным элементным анализом позволило выявить точный катионный состав фаз и наличие в них сверхструктуры. По причине изоструктурности, малые кристаллические домены отдельных фаз когерентно срачиваются друг с другом, создавая впечатление твердого раствора на картинах рентгеновской и электронной дифракции, вследствие подобия их структур, содержащих общую перовскитовую ячейку BaViO_3 .

Последующие исследования [6] тонкой структуры оксидов гомологического ряда $\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ в высококонтрастном электронном микроскопе пока-

зали, что структуры их слоистые, упорядочены по катионам бария и висмута и принадлежат к новому структурному типу, иллюстрирующему экстраординарную способность перовскитовых структур к образованию широкого ряда фаз различного состава посредством изменения числа слоев перовскитовых ячеек, размеров структурных блоков, состоящих из этих ячеек, и их геометрии.

На основании комплексных исследований фазовых соотношений в системе Ва-Ві-О нами построены фазовые диаграммы (80-20 мол.% $\text{ViO}_{1.5}$) при $P(\text{O}_2)=0,01, 0,21$ и 1 атм, которые являются необходимым пособием для успешного синтеза гомогенных оксидов выявленных рядов [5].

В системе К-Ва-Ві-О выделены и идентифицированы многочисленные оксиды висмута-калия и бария-висмута-калия, которые впервые классифицированы по составу и структуре. Методом электролиза получены кристаллы сверхпроводящих фаз гомологического ряда $\text{K}_n\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ состава (К:Ва:Ві) 1:2:3, 3:5:8, 2:3:5, 3:4:7, 5:6:11, 1:1:2, 5:4:9, 3:2:5 и 5:3:8 с температурой сверхпроводящего перехода T_c , равной соответственно 35, 32, 30, 17, 20, 25, 8, 11 и 5К [7].

Методом высококонтрастной электронной микроскопии [8] обнаружена слоистая структура сверхпроводящих оксидов бария-висмута-калия. Выявление некубической структуры сверхпроводящих КВаВіО-оксидов, а именно, слоевой структуры, подобной медьсодержащим ВТСП, лишь с менее выраженной анизотропией из-за близости ионных радиусов Ba^{2+} (1,38 Å) и K^+ (1,33 Å), позволят снять основное противоречие в различии структур этих групп ВТСП оксидов для понимания природы высокотемпературной сверхпроводимости.

Обнаружено, что кристаллизация фаз $\text{K}_n\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ из расплава происходит по интеркаляционному механизму поэтапно [9]. Вначале формируются тетрагональные перовскитоподобные фазы ряда $\text{KV}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, члены которого структурно упорядочены по всем трем катионам и наследуют структуру родительских оксидов $\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, отличаясь от них наличием К-плоскости, которая строится между двоекратными Ві-плоскостями. Далее формируются псевдокубические недонасыщенные кислородом фазы $\text{K}_n\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$. Последующий отжиг в атмосфере кислорода приводит к их разложению с образованием мелкодоменной структуры из сверхпроводящих и диэлектрических фаз.

Изоструктурность оксидов К-Ва-Ві-О системы обеспечивает возможность когерентного встраивания кристаллических доменов разных оксидов друг

в друга. Поэтому представляется весьма вероятным, что в любой сверхпроводящей системе могут существовать сверхпроводящие и несверхпроводящие соединения, имеющие такую степень близости кристаллических структур, что может образовываться материал, состоящий из доменов разных соединений, размерами в несколько нм. Такой материал характеризуется как однофазный при использовании структурных методов дальнего порядка т.к. размер неоднородностей в несколько нм находится за пределами разрешающей способности этих методов.

Полученные нами сведения о чрезвычайно сложном фазовом равновесии в системе К-Ва-Vi-O по причине разновалентного состояния висмута, зависящим как от температуры, так и от давления кислорода, проливают свет на природу химической неоднородности существующих в ней сверхпроводящих оксидов и заставляют более внимательно подойти к изучению фазовых равновесий в других оксидных системах, содержащих перовскитовые оксиды на основе элемента с переменной валентностью.

Проводимые исследования поддерживаются проектами № 02-02-16782а, 04-02-17358а, 04-03-32872а РФФИ и Программой фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН "Новые материалы и структуры".

1. Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин, Успехи химии **69**, 3 (2000).

2. А. В. Шевчук, В. М. Скориков, Ю. Ф. Каргин, В. В. Константинов, Журн. неорганической химии **39**, 1519 (1985).

3. R. J. Cava, V. Batlogg, J. J. Krajewski et al., Nature **332**, 814 (1988).

4. Л. А. Клинова, В. И. Николайчик, Н. В. Барковский, В. К. Федотов, Журн. неорганической химии **42**, 905 (1997).

5. Л. А. Клинова, В. И. Николайчик, Н. В. Барковский, В. К. Федотов, Журн. неорганической химии **44**, 2081 (1999).

6. V. I. Nikolaichik, S. Amelinckx, L. A. Klinkova, N. V. Barkovskii, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, J. Solid State Chem. **163**, 44 (2002).

7. Л. А. Клинова, В. И. Николайчик, Н. В. Барковский, В. К. Федотов, Журн. неорганической химии **46**, 715 (2001).

8. L. A. Klinkova, M. Uchida, Y. Matsui, V. I. Nikolaichik, N. V. Barkovskii, Phys. Rev. **B67**, 140501(R) (2003).

9. Л. А. Клинова, В. И. Николайчик, Н. В. Барковский, В. К. Федотов, Журн. неорганической химии **45**, 1605 (2000).