

УДК 541.11+536.631

Оптимизация безрастворной технологии высокотемпературных сверхпроводников

Н. И. МАЦКЕВИЧ¹, В. Н. НАУМОВ¹, Е. А. ТРОФИМЕНКО², Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ², К. W. DENNIS³¹Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: nata@casper.che.nsk.su

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва 119899 (Россия)³Iowa University, Ames Laboratory, Ames IA 50011-3020 (USA)

(Поступила 14.03.2001; после доработки 25.06.2001)

Аннотация

Изучены фазовые превращения в системе Nd – Ba – Cu – O для состава 1 : 2 : 3 : 7 в интервале температуры 300–1200 К. Методами калориметрии растворения, низкотемпературной адиабатической калориметрии и сравнительного расчета получен набор термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, теплоемкости) для твердых растворов состава NdBa₂Cu₃O_{6.87}, Nd_{1.1}Ba_{1.9}Cu₃O_{6.98}, Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_{7.18}. На основании полученных данных проведен расчет ряда фазовых равновесий в системе Nd – Ba – Cu – O, который позволил установить, что фазу NdBa₂Cu₃O_{6.87} можно синтезировать при температуре 300–400 К методом твердофазного синтеза. Показано, что система Nd – Ba – Cu – O более перспективна для использования по сравнению с системой Y – Ba – Cu – O. Полученные результаты могут оказать полезными для оптимизации безрастворной технологии получения фазы NdBa₂Cu₃O_{6.87}, исключая потребление чистой природной воды и образование сточных вод.

ВВЕДЕНИЕ

Перспектива применения сверхпроводящих материалов обуславливает необходимость всестороннего физико-химического изучения используемых для их синтеза систем. Одной из основных проблем материаловедения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является поиск соединений и композиций, устойчивых в условиях эксплуатации. Изучение термодинамической устойчивости ВТСП имеет принципиальное значение. В работе [1] показано, что фаза YBa₂Cu₃O_x термодинамически неустойчива при комнатной температуре. Автор работы [2] считает, что все высокотемпературные сверхпроводники неустойчивы. Данное утверждение он основывает на невозможности получения сверхпроводящих материалов по безрастворной техно-

логии при низких температурах. Невозможность синтеза ВТСП в данных условиях является, однако, только косвенным подтверждением неустойчивости фаз. Анализ термодинамических характеристик позволяет более строго подойти к решению этого вопроса. Термодинамические исследования также позволяют создать базу для оптимизации проведения твердофазных процессов, исключая применение растворителей и образование сточных вод.

Цель настоящей работы – изучение ряда фазовых превращений в системе Nd – Ba – Cu – O. В настоящее время данная система наиболее перспективна с точки зрения практического использования. Для решения поставленной задачи необходимо знание энтальпии образования, энтропии и теплоемкости. Анализ опубликованных работ показал, что

данных по энтальпии образования твердых растворов на основе фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ недостаточно [1, 3], а данные по энтропии и теплоемкости при температурах 298.15–1200 К отсутствуют. Изучена только теплоемкость соединения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ при низких температурах [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали следующие твердые фазы: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$, $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$. Образцы были приготовлены из стехиометрических смесей Nd_2O_3 , BaCO_3 , CuO в Ames Laboratory (Iowa University, США). Перед проведением синтеза фазы Nd_2O_3 , BaCO_3 были высушены в воздушной атмосфере в течение 24 ч при температурах 973 К (BaCO_3) и 1173 К (Nd_2O_3). CuO сушили в кислородной атмосфере при 823 К в течение 24 ч. Процедура синтеза всех трех образцов включала следующие этапы. Стехиометрические смеси выдерживали при температуре 1153 К в течение 48–72 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Данная процедура (нагрев – охлаждение) проводилась 3 раза для образца $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ и 2 раза для образцов $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$. Далее образцы были отожжены в атмосфере кислорода (100 % O_2). При этом использовался следующий режим: выдержка при 1233 К в течение 1 ч, медленный подъем до 1333 К и выдержка в течение 48 ч, охлаждение до 723 К и выдержка в течение 48 ч, затем охлаждение в печи до комнатной температуры. Образец $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ был отожжен дополнительно второй раз в воздушной атмосфере с содержанием кислорода 1 % при 1263 К в течение 24 ч, затем в 100 % кислороде в течение 48 ч с последующим охлаждением в печи.

Идентификация исследуемых веществ проводилась с использованием рентгенофазового и химического анализов. Регистрацию порошковых дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α) в лаборатории кристаллохимии ИХ СО РАН [5]. Идентификацию фаз проводили по [6, 7]. Химический анализ был выполнен в лаборатории контроля чистоты полупроводниковых

материалов ИХ СО РАН [8]. Содержание меди определяли атомно-абсорбционным методом в пламени воздух – ацетилен (относительное стандартное отклонение 0.006–0.007), содержание бария – методом фотометрии в пламени диоксид азота – ацетилен (относительное стандартное отклонение 0.006), содержание неодима – спектрофотометрическим методом с арсеназо III (относительное стандартное отклонение 0.004–0.005), содержание кислорода – методом иодометрического титрования [9]. Индекс кислорода был вычислен с погрешностью 0.01–0.02. Результаты анализов показали, что образцы однофазные и имеют вышеприведенный состав.

Для определения термодинамических характеристик использовали методы калориметрии (калориметрия растворения, низкотемпературная адиабатическая калориметрия) и методы оценки термодинамических свойств. Энтальпию образования соединений определяли методом калориметрии растворения. Энтропию рассчитывали на основе данных по теплоемкости, полученных методом низкотемпературной адиабатической калориметрии, и данных по энтропии бинарных оксидов. Теплоемкость при высоких температурах вычисляли путем экстраполяции низкотемпературных данных с использованием методики, основанной на описании теплоемкости с помощью конечного числа четных моментов функции плотности фононных состояний [9], а также с использованием методов оценки теплоемкости по аддитивной схеме.

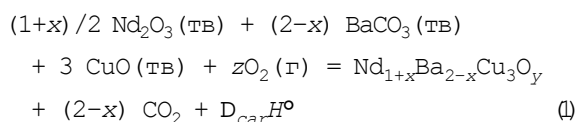
Определение энтальпии

Энтальпию реакций образования $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из оксида неодима (Nd_2O_3), оксида меди (CuO), карбоната бария (BaCO_3) определяли в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой [10] на основе экспериментально измеренной энтальпии растворения вышеперечисленных фаз без использования опорных литературных данных.

Методика и техника проведения эксперимента подробно описаны в работах [10, 11]. Правильность работы калориметра была про-

верена определением теплоты растворения стандартного вещества – хлорида калия. Результаты экспериментов показали, что в пределах погрешности полученное значение энтальпии растворения хлорида калия (17.529 ± 0.009) кДж/моль) согласуется с рекомендованным в литературе (17.524 ± 0.007) кДж/моль [12]. Опыты проводились при температуре 323.15 К в растворе 6 М HCl. Навеска фаз составляла около 0.06–0.15 г, объем калориметрического сосуда – 200 мл.

Определена энтальпия следующей реакции общего типа:



Усредненные значения $D_{\text{сaл}}H^\circ$, рассчитанные по данным 5–6 параллельных опытов, приведены ниже:

$$D_{\text{сaл}}H^\circ (\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}, \text{тв}, 323.15 \text{ К}) = + (381.0 \pm 6.0) \text{ кДж/моль},$$

$$D_{\text{сaл}}H^\circ (\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}, \text{тв}, 323.15 \text{ К}) = + (358.1 \pm 5.2) \text{ кДж/моль},$$

$$D_{\text{сaл}}H^\circ (\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}, \text{тв}, 323.15 \text{ К}) = + (279.8 \pm 6.8) \text{ кДж/моль}.$$

Погрешности приведены для 95 % доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента. Возможная систематическая погрешность, рассчитанная, как описано в монографии [13], не вносит вклад в погрешность энтальпии реакций.

Энтальпия реакции (1) является основой для расчета стандартной энтальпии образования твердых растворов $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Схемы расчетов и значения стандартной энтальпии образования будут даны в расчетной части работы.

Определение теплоемкости

Температурная зависимость теплоемкости при низких температурах (5–320 К) для фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ измерена методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. Измерение теплоемкости проводили на установ-

ке, описанной в работе [14]. Процедура проведения экспериментов для данной фазы подробно описана в работе [4]. Полученный массив данных по низкотемпературной теплоемкости является основой для получения значений абсолютной энтропии и теплоемкости при высоких температурах. Вычисление этих величин будет дано в расчетной части.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Для получения стандартной энтальпии образования фаз $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$, $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$, $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$ на основе энтальпии реакции (1) использована представленная ниже схема для соединения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$:

$$D_fH^\circ (\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}, \text{тв}, 298.15 \text{ К}) = D_{\text{сaл}}H^\circ (\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}, \text{тв}, 298.15 \text{ К}) - 2D_fH^\circ (\text{CO}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) + 0.5 D_fH^\circ (\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{тв}, 298.15 \text{ К}) + 2D_fH^\circ (\text{BaCO}_3, \text{тв}, 298.15 \text{ К}) + 3D_fH^\circ (\text{CuO}, \text{тв}, 298.15 \text{ К}) \quad (2)$$

Экспериментально измерена энтальпия реакции $D_{\text{сaл}}H^\circ$ при 323.15 К. Для пересчета данного значения на температуру 298.15 К, как можно видеть из уравнения реакции (1), необходимы значения теплоемкости в интервале температур 298.15–323.15 К для фаз Nd_2O_3 , CuO , BaCO_3 , $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$, CO_2 , O_2 . Как было описано выше, теплоемкость фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ измерена методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. Значения теплоемкости фаз Nd_2O_3 , CuO , BaCO_3 , CO_2 , O_2 взяты из банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ) [15]. Значения стандартной энтальпии образования соединений $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ и $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$ получены по схемам, аналогичным схеме (2). Необходимая для расчетов теплоемкость в интервале температур 298.15–323.15 К для твердых растворов $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ и $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$ рассчитана по аддитивной схеме на основе теплоемкости фаз $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$, Nd_2O_3 , BaO .

Расчет D_fH° для вышеназванных соединений в системе Nd – Ba – Cu – O проводился по программам БНД СМЭТ. Данные по стандартной энтальпии образования BaCO_3 , CuO , Nd_2O_3 , необходимые для вычисления D_fH°

ТАБЛИЦА 1

Литературные данные для расчета
 $D_f H^\circ(\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y, \text{ тв}, 298.15 \text{ К})$ [15]

Соединение	$D_f H^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393.5
$\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{тв})$	-1905.0
$\text{BaCO}_3(\text{тв})$	-1214.0
$\text{CuO}(\text{тв})$	-162.0

фаз $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ по схеме (2), взяты из БНД СМЭТ и приведены в табл. 1.

Стандартная энтальпия образования фаз $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, рассчитанная по схеме (2), приведена ниже:

$$D_f H^\circ(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}, \text{ тв}, 298.15 \text{ К}) = \\ - (2650.2 \pm 6.0) \text{ кДж/моль},$$

$$D_f H^\circ(\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}, \text{ тв}, 298.15 \text{ К}) = \\ - (2681.5 \pm 5.2) \text{ кДж/моль},$$

$$D_f H^\circ(\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}, \text{ тв}, 298.15 \text{ К}) = \\ - (2793.2 \pm 6.8) \text{ кДж/моль}.$$

Сопоставить полученные в настоящей работе результаты с ранее опубликованными данными [1, 3] не представляется возможным, поскольку в этих работах исследовались другие составы образцов.

Абсолютная энтропия фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ рассчитана на основе данных по низкотемпературной теплоемкости. Методика расчета описана в работе [16]. Значение энтропии при стандартных условиях было следующим: $S^\circ(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}, \text{ тв}, 298.15 \text{ К}) = (340.5 \pm 1.7) \text{ Дж}/(\text{К моль})$. Вычисленная по аддитивной схеме из бинарных оксидов энтропия соединения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ составляла $351.5 \text{ Дж}/(\text{К моль})$. Сравнение оцененной и экспериментально измеренной энтропии показывает, что расчет по аддитивной схеме дает возможность оценить энтропию с погрешностью приблизительно 4 %. Энтропия $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ и $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$ вычислена по аддитивной схеме на основе энтропии фаз $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$, Nd_2O_3 , BaO . Необходимая для расчета энтропия Nd_2O_3 и BaO взята из БНД СМЭТ. Получены следующие значения энтропии:

$$S^\circ(\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}, \text{ тв}, 298.15 \text{ К}) = \\ 341.2 \text{ Дж}/(\text{К моль}),$$

$$S^\circ(\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}, \text{ тв}, 298.15 \text{ К}) = \\ 344.2 \text{ Дж}/(\text{К моль}).$$

Теплоемкость фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ в интервале температур 298.15–1200 К оценена с использованием методики экстраполяции низкотемпературной теплоемкости до высоких температур, основанной на описании теплоемкости с помощью конечного числа четных моментов функции плотности фононных состояний [4]. Зависимость теплоемкости от температуры для данной фазы можно представить в виде следующего выражения:

$$C_p^0(T) = 3.0491 \times 10^2 + 5.8416 \times 10^{-2} T \\ - 2.7206 \times 10^6 T^{-2} - 1.5744 \times 10^{-5} T^2$$

Теплоемкость фаз $\text{Nd}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ и $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$ оценена по аддитивной схеме на основании теплоемкости фаз $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.87}$ и Nd_2O_3 , BaO и представлена соответственно следующими выражениями:

$$C_p^0(T) = 3.0473 \times 10^2 + 6.1560 \times 10^{-2} T \\ - 2.7035 \times 10^6 T^{-2} - 1.6684 \times 10^{-5} T^2$$

$$C_p^0(T) = 3.0304 \times 10^2 + 7.6781 \times 10^{-2} T \\ - 2.6067 \times 10^6 T^{-2} - 2.2041 \times 10^{-5} T^2$$

Обобщая результаты данной части работы, можно сказать следующее. С использованием методов калориметрии и методов оценки термодинамических свойств впервые получен набор термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия, температурная зависимость теплоемкости) для твердых растворов следующего состава: $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, y = 6.87; x = 0.1, y = 6.98; x = 0.5, y = 7.18$). Указанные термодинамические характеристики представлены в табл. 2.

Рассмотрим некоторые фазовые превращения, происходящие в системе $\text{Nd} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ при комнатной и высокой температуре. Здесь уместно упомянуть о ряде фазовых превращений, которые происходят в системе $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$. Если говорить о наиболее изученном соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, то при высоких температурах (около 1000 К) образуется фаза с содержанием кислорода, близким к 6. Сверхпроводящая фаза с высоким содержанием кислорода (> 6.5) при вы-

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические характеристики 1 : 2 : 3 фаз

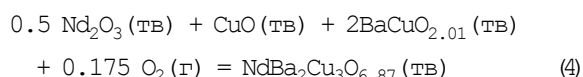
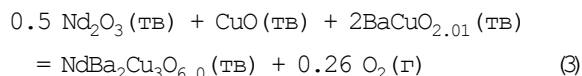
Соединение	$D_f H^\circ(298.15 \text{ K}),$ кДж /моль	$S^\circ(298.15 \text{ K}),$ Дж/(К моль)	$C_p^0 = A \times 10^2 + B \times 10^{-2} T + C \times 10^6 T^{-2} + D \times 10^{-5} T^2,$ Дж/(К моль)			
			A	B	C	D
NdBa ₂ Cu ₃ O _{6.87}	-2650.2±6.0	340.5±1.7	3.0491	5.8416	-2.7206	-1.5744
Nd _{1.1} Ba _{1.9} Cu ₃ O _{6.98}	-2681.5±5.2	341.2	3.0473	6.1560	-2.7035	-1.6684
Nd _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O _{7.18}	-2793.2±6.8	344.2	3.0304	7.6781	-2.6067	-2.2041

сокой температуре не образуется. В работе [1] показано, что при комнатной температуре фаза YBa₂Cu₃O_x (x > 6.5) самопроизвольно распадается на смесь 0.5Y₂O₃ + 2 BaCuO₂ + CuO.

Попытаемся понять, может ли образовываться фаза NdBa₂Cu₃O_x при высокой температуре, и если да, то какого состава. Рассмотрим также распад сверхпроводящего соединения NdBa₂Cu₃O_{6.9} при комнатной температуре. Будем рассматривать реакции образования твердых растворов 1 : 2 : 3 в системе Nd - Ba - Cu - O из смеси Nd₂O₃, CuO, BaCuO₂. Как показало изучение системы Y - Ba - Cu - O, именно на эту смесь распадается фаза YBa₂Cu₃O_x.

Термодинамические свойства соединения NdBa₂Cu₃O_{6.87} (тв), необходимые для проведения анализа, определены в настоящей работе. Данные по термодинамическим свойствам BaCuO_{2.01} (тв) взяты из работ [11, 17, 18]. Используемая для расчетов энтальпия образования фаз 1 : 2 : 3 в системе Nd - Ba - Cu - O с низким содержанием кислорода была оценена на основе D_fH⁰ фаз Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu₃O_{6.09}, Nd_{1.4}Ba_{1.6}Cu₃O_{6.44}, Nd_{1.6}Ba_{1.4}Cu₃O_{6.57}, Nd_{1.8}Ba_{1.2}Cu₃O_{6.81}, Nd_{1.9}Ba_{1.1}Cu₃O_{7.00}. Данные для этих соединений будут опубликованы в следующих работах авторов. Фазы Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y синтезированы в МГУ из нитратов при температуре около 1200 К с последующей закалкой в жидком азоте. Подробный расчет термодинамических характеристик данных соединений будет предметом следующих работ авторов.

В интервале температуры 300–1200 К рассчитана свободная энергия Гиббса реакций



Результаты расчетов представлены в табл. 3, 4. На основании данных табл. 3, 4 можно сделать следующие выводы. Реакция образования фазы NdBa₂Cu₃O_{6.87} из смеси Nd₂O₃, CuO, BaCuO_{2.01} может самопроизвольно протекать при температурах 300–400 К. Соединение NdBa₂Cu₃O_{6.0} может самопроизвольно образовываться из смеси, содержащей оксиды неодима, меди и купрат бария, при температурах 1100–1300 К.

Те же самые результаты можно получить, рассчитав минимум свободной энергии Гиббса

ТАБЛИЦА 3

Свободная энергия Гиббса реакции (3) в интервале температуры 300–1300 К

T, K	D _r G ⁰ , кДж/моль	T, K	D _r G ⁰ , кДж/моль
300	-5.294	900	31.344
400	-0.189	1000	38.434
500	5.800	1100	45.836
600	11.791	1200	53.563
700	18.039	1300	61.626
800	24.551		

ТАБЛИЦА 4

Свободная энергия Гиббса реакции (4) в интервале температуры 300–1300 К

T, K	D _r G ⁰ , кДж/моль	T, K	D _r G ⁰ , кДж/моль
300	26.197	900	4.071
400	22.418	1000	0.648
500	18.718	1100	-2.614
600	14.985	1200	-5.692
700	11.275	1300	-8.563
800	7.625		

бса для состава $Nd : Ba : Cu : O = 1 : 2 : 3 : 7$. Здесь уместно сказать следующее. Как известно, при расчете фазовой диаграммы необходимо, чтобы база термодинамических данных была полной, т. е. содержала информацию обо всех соединениях изучаемой системы. Однако в случае таких сложных систем, как $Nd - Ba - Cu - O$, никогда нельзя дать гарантии, что все фазы известны, т. е. учтены при анализе. В настоящей работе задача расчета фазовой диаграммы системы не ставилась. При расчете минимума свободной энергии системы в данном случае может быть решен вопрос об устойчивости $NdBa_2Cu_3O_x$ по отношению к смеси $0.5 Nd_2O_3 + 2 BaCuO_2 + CuO$. При расчете равновесия для простоты пренебрегали возможностью изменения состава твердого раствора $Nd_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_x$ при изменении температуры, т. е. считали его фазой постоянного состава $NdBa_2Cu_3O_x$.

База данных, используемых для расчета равновесий, включала данные по энтальпии, энтропии, теплоемкости следующих соединений: $NdBa_2Cu_3O_{6.0}$ (тв), $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$ (тв), $BaCuO_{2.01}$ (тв), Nd_2O_3 (ж), Nd_2O_3 (тв), Nd (ж), Nd (тв), Cu_2O (ж), Cu_2O (тв), CuO (ж), CuO (тв), Cu (ж), Cu (тв), BaO (ж), BaO (тв), Ba (ж), Ba (тв), NdO (г), O_3 (г), O_2 (г), CuO (г), Cu_2 (г), BaO (г), Ba_2 (г), Ba (г), Cu (г), O (г), Nd (г). Отдельной серией расчетов можно показать, что, исключив из базы данных все газообразные фазы, кроме кислорода, можно получить тот же самый результат. Данный результат связан с тем, что речь идет о расчете фазовых превращений в субсолидусной области.

Наиболее общий метод расчета равновесий в системе с заданным атомным составом (n_j^*), находящейся в пространстве переменных фазового состава (n_i) при фиксированных температуре и давлении, состоит в минимизации свободной энергии образования системы ($D_f G(T)$):

$$D_f G(T) = \sum n_i D_f G_i(T) \quad (9)$$

при ограничениях $n_j^* = \sum a_{ij} n_i$; $j = 1, \dots, m$ и $n_i \geq 0$; $i = 1, \dots, q$.

Здесь $D_f G_i(T)$ – мольный изобарно-изотермический потенциал образования i -й конденсированной фазы; q – общее количество фаз, известных в данной физико-химической системе; m – компонентность системы; a_{ij} –

количество атомов j -го элемента в молекуле i -го соединения.

Фазовый состав системы, приводящий к минимуму функции (5), и является искомым решением поставленной в данной работе задачи. Расчет мольных изобарно-изотермических потенциалов проводился по известной формуле

$$\Delta_f G_i(T) = \Delta_f H_i(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_{P_i}(T') dT' - T \Delta S_i(T_2) - T \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_{P_i}(T')}{T'} dT'$$

где $D_f H_i(T_1)$ – энтальпия образования фазы при температуре T_1 ; ΔC_{P_i} – изменение теплоемкости; $D S_i(T_2)$ – энтропия фазы при температуре T_2 .

Минимизация функции (5) и расчет количества сосуществующих в равновесии фаз проводился с помощью специальных программ, где предусмотрено использование термодинамической информации в том виде, в котором она хранится в фондах термодинамических баз банка данных по свойствам материалов электронной техники. Методика расчета равновесий подробно описана в работе [15]. Расчет равновесий был проведен в интервале температуры 300–1200 К ($P = 1$ атм) для состава $Nd : Ba : Cu : O = 1 : 2 : 3 : 7$ по программам БНД СМЭТ. Отдельно было установлено, что изменение давления кислорода в пределах 1–0.21 атм существенным образом не сказывается на результатах расчета фазовых превращений.

Согласно полученным результатам, в интервале температуры 300–500 К устойчива фаза $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$, в интервале 500–1000 К – смесь фаз Nd_2O_3 , $BaCuO_2$, CuO , при высокой температуре (1000–1200 К) – фаза $NdBa_2Cu_3O_{6.0}$. Следует особо отметить, что это не расчет фазовой диаграммы, а расчет фазовых превращений только при одном составе 1 : 2 : 3 : 7. Здесь интересно сопоставить результаты расчетов в системах $Nd - Ba - Cu - O$ и $Y - Ba - Cu - O$ [18]. В случае системы $YBCO$ при высокой температуре равновесной является фаза с содержанием кислорода < 6.36 . То же самое можно сказать и о системе $NdBCO$. Однако при низких температурах ситуация меняется. В системе $YBCO$ фаза 1 : 2 : 3 с высоким содержанием кислорода неустойчи-

ва при комнатной температуре по отношению к реакции распада на смесь Y_2O_3 , $BaCuO_{2.01}$, CuO , в то время как в системе $NdBCO$ соединение $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$ устойчиво по отношению к реакции распада на смесь, содержащую купрат бария. Это означает, что в отличие от иттриевой системы, в системе $Nd - Ba - Cu - O$ фаза $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$ может быть получена путем низкотемпературного синтеза. Данный результат (о возможности получения фазы $Nd123$ при комнатной температуре) частично опровергает существующее в настоящий момент мнение о том, что все высокотемпературные сверхпроводники неустойчивы, и их нельзя получить путем низкотемпературного синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов калориметрии растворения, низкотемпературной адиабатической калориметрии и методов оценки термодинамических свойств впервые получен набор термодинамических характеристик (стандартная энтальпия образования, абсолютная энтропия, температурная зависимость теплоемкости в интервале 298.15–1200 К) для твердых растворов в системе $Nd - Ba - Cu - O$ следующих составов: $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$, $Nd_{1.1}Ba_{1.9}Cu_3O_{6.98}$, $Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7.18}$.

На основе полученных данных в интервале температуры 300–1200 К проведен расчет ряда фазовых превращений в системе $Nd - Ba - Cu - O$. Показано, что фазу $NdBa_2Cu_3O_{6.87}$ можно синтезировать методом твердофазного синтеза по реакции (3) в интервале температуры 300–400 К, в то время как соединение $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ в данных условиях неустойчиво.

Настоящая работа выполнена в рамках Государственного контракта № 107-2(00)–П (“Фундаментальные и прикладные исследования по химии сверхпроводников”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 N. I. Matskevich, R. W. McCallum, *Thermochim. Acta*, 342 (1999) 41.
- 2 А. У. Слейт, *Высокотемпературные сверхпроводники*, Мир, Москва, 1988, с. 460.
- 3 Л. Н. Зеленина, Т. Д. Карпова, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 1.
- 4 В. Н. Наумов, Г. И. Фролова, В. В. Ногтева и др., Там же, 8 (2000) 205.
- 5 С. А. Магарилл, Н. В. Подберезская, С. А. Громилов, Некоторые кристаллоструктурные особенности высокотемпературных сверхпроводящих фаз: Препр. № 88-17, Ин-т неорган. химии, Новосибирск, 1988.
- 6 E. Goodilin, M. Kambara, T. Umeda, *Physica C*, 289 (1997) 251.
- 7 W. Bierger, G. Krabbes, P. Schatzle, *Ibid.*, 257 (1996) 46.
- 8 В. П. Шабурова, И. Г. Юделевич, Определение основного состава высокотемпературных сверхпроводящих металлооксидных керамик $YBa_2Cu_3O_x$: Препр. № 88-18, Ин-т неорган. химии, Новосибирск, 1988.
- 9 Н. Ф. Захарчук, Т. Н. Федина, Н. А. Борисова, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, 4 (1991) 1391.
- 10 N. I. Matskevich, T. L. Popova, E. S. Zolotova, M. A. Starikov, *Thermochim. Acta*, 254 (1994) 41.
- 11 Н. И. Мацкевич, Т. Л. Попова, В. А. Титов и др., *ЖФХ*, 67, 7 (1993) 1342.
- 12 А. Б. Воробьев, Ю. Н. Матюшин, Б. П. Ларионов, IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Тез. докл., Тбилиси, 1982, с. 460.
- 13 Б. Н. Олейник, *Точная калориметрия*, Изд-во стандартов, Москва, 1973.
- 14 V. A. Drebuschak, V. N. Naumov, V. V. Nogteva et al., *Thermochim. Acta*, 348 (2000) 33.
- 15 В. А. Титов, Г. А. Коковин, Ф. А. Кузнецов, В сб.: *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*, Наука, Новосибирск, 1987, с. 64.
- 16 V. N. Naumov, G. I. Frolova, T. Atake, *Thermochim. Acta*, 299 (1997) 101.
- 17 Yu. F. Minenkov, N. I. Matskevich, Yu. G. Stenin, P. P. Samoilov, *Ibid.*, 278 (1996) 1.
- 18 N. I. Matskevich, F. A. Kuznetsov, T. L. Popova et al., *Mendeleev Commun.*, 1 (1993) 29.