

**ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТА ГРАНИЦЬ
ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
НАДПРОВІДНИКАХ $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{1-y}$**

Гетьман Є.І., Радіо С.В.

НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» науково-дослідної частини,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна,
radio@donnu.edu.ua

Надпровідники на основі Феруму досліджуються з 2006 року, коли вперше було повідомлено про перехід $LaOFeP$ у надпровідний стан за $T = 4$ К [1], а у 2008 році вже було охарактеризовано $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) із температурою переходу в надпровідний стан $T = 26$ К [2].

У представленій роботі з використанням кристалоенергетичного підходу В.С. Урусова розраховано енергії змішування (параметри взаємодії), критичні температури розпаду (стабільності) та побудовано куполи розпаду твердих розчинів систем $La_{1-x}Ce_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Pr_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Nd_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Pm_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Sm_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Eu_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Gd_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Tb_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Dy_xFeAsO_{0.65}$, $La_{1-x}Ho_xFeAsO_{0.80}$, $La_{1-x}Er_xFeAsO_{0.75}$, $La_{1-x}Y_xFeAsO_{0.80}$, $La_{1-x}Y_xFeAsO_{0.60}$, $La_{1-x}Sm_xFeAsO_{0.85}$, компоненти яких є ізоструктурними $ZrCuSiAs$.

Показано, що величина енергії змішування визначається в основному різницею в розмірах структурних одиниць, які заміщуються. Побудовано діаграму (рис.), яка дозволяє прогнозувати області термодинамічної стабільності твердих розчинів, а також границі ізоморфних заміщень (x) залежно від температури розпаду (T_p) або температуру розпаду за значенням границі заміщення обмежених рядів твердих розчинів у досліджуваних системах. У межах похибки методу результати розрахунків не суперечать експериментальним даним, описаним раніше у літературі для систем $La_{1-x}Y_xFeAsO_{0.6}$ [3] та $La_{1-x}Sm_xFeAsO_{0.85}$ [4].

Побудована діаграма термодинамічної стабільності для систем $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{0.65}$, де $Ln = Ce-Dy$, дозволяє оцінювати візуально не тільки термодинамічну стабільність, нестабільність і передбачувану метастабільність твердих розчинів у широкому інтервалі складів і температур, а й оцінювати границі ізоморфних заміщень для обмежених рядів твердих розчинів за заданою температурою розпаду, або температуру їхнього розпаду за заданою границею заміщення.

Встановлено, що безперервні ряди твердих розчинів у системах $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{0.65}$ ($Ln = Ce-Pm$) в інтервалі від температур вище критичних (відповідно вище 70, 150, 226, 361 К) будуть термодинамічно стійкими, а нижче критичних – не можуть розпадатися, тобто, стануть метастабільними. Безперервні ряди твердих розчинів у системах $La_{1-x}Ln_xFeAsO_{0.65}$, де $Ln = Eu-Dy$ в інтервалі від температур вище критичних (625, 806, 1159, 1352 К відповідно) будуть термодинамічно стабільними. В інтервалі температур від критичних до ~ 545 К будуть розпадатися на два твердих розчини, які стануть метастабільними за менших температур.

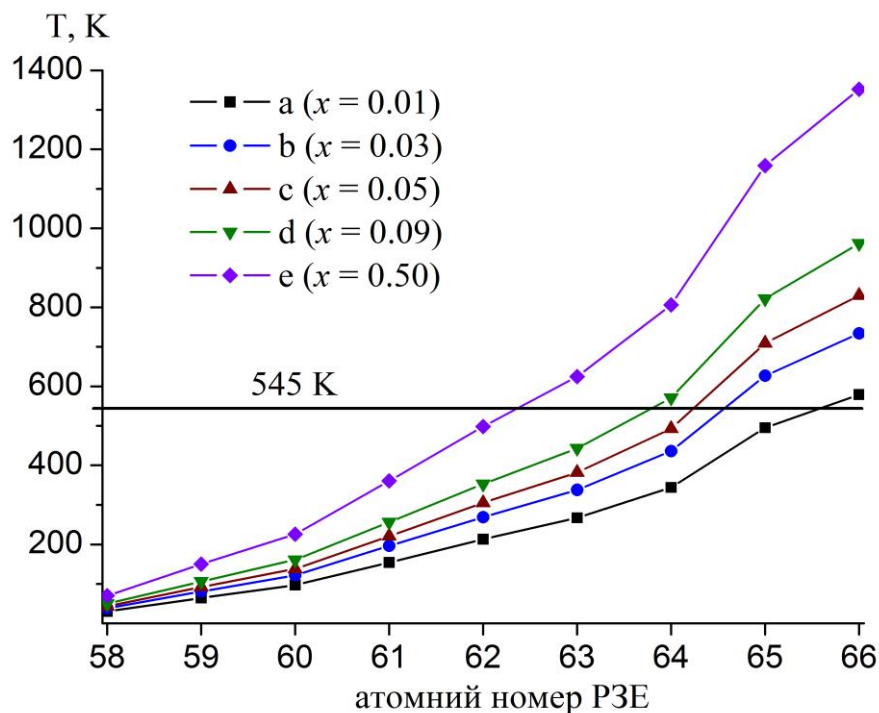


Рис. Діаграма термодинамічної стабільності твердих розчинів: залежність обчислених температур розпаду твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeAsO}_{0.65}$ (де Ln = Ce–Dy для $x = 0.01$ (a), $x = 0.03$ (b), $x = 0.05$ (c), $x = 0.09$ (d) та $x = 0.50$ (e)) від номера РЗЕ. Нижче горизонтальної лінії за 545 К тверді розчини можуть бути метастабільними.

1. Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M., Kawamura R., Yanagi H., Kamiya T., Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, No. 31. – P. 10012–10013.

2. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, No. – P. 3296–3297.

3. Shirage P.M., Miyazawa K., Kito H., Eisaki H., Iyo A. Superconductivity at 43 K at ambient pressure in the iron-based layered compound $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeAsO}_y$ // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. B78, No. 17. – Art. ID 172503 (4 p.).

4. Yi W., Yang J., Shen X.-L., Lu W., Li Z.-C., Ren Z.-A., Che G.-C., Dong X.-L., Zhou F., Sun L.-L., Zhao Z.-X. Superconductivity in the mixed rare earth iron oxyarsenide $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsO}_{0.85}$ // *Supercond. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 21, No. 12. – Art. ID 125022 (3 p.).