文章编号：1000-5773(2004)04-0309-06

固相线下 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ 体系的相关系和晶体结构*

宋功保[1,2]，梁敬魁[2,3]，饶光辉[2]

（1. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川绵阳 621010；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
3. 国际材料物理研究中心，辽宁沈阳 110016）

摘要：利用 X 射线衍射分析和 Rietveld 结构精修的方法研究了固相线下 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ 体系的相关系和晶体结构。研究表明：950 ℃、空气条件下，$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$（$y=0$）体系系列样品总是含有两相：Pr123（$PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$）和 $BaCuO_2$；而且，随 Ca 含量的增加，杂相 $BaCuO_2$ 的含量也随之增加。$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$（$x=0$）体系 $y=0.1$、0.2、0.3、0.4 的样品都只含有 Pr123 单相；$y=0.5$ 的样品含有 3 相：Pr123、Ca_2CuO_3 和 $Pr_4Ca_{10}Cu_{24}O_{41}$。另外，$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$（$x=0$）系列样品（$y=0.1$、0.2、0.3、0.4）中 Pr123 相还发生了正交－四方晶系的结构转化。$y=0.1$ 和 0.2 的样品为正交晶系，晶胞参数分别为 $a=0.39033(4)$ 和 0.38936(1) nm，$b=0.38953(4)$ 和 0.38773(1) nm，$c=1.17338(4)$ 和 1.16820(2) nm；$y=0.3$ 和 0.4 的样品为四方晶系，晶胞参数分别为 $a=b=0.38780(0)$ 和 0.38767(0) nm，$c=1.16600(2)$ 和 1.16520(2) nm。在 Pr123 结构中，Ba 离子可以被 Pr 离子代替，但不能被 Ca 离子所代替。Ca 离子占据部分 Pr 离子的位置。在 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$（$x=0$）体系中 Pr、Ba 和 Ca 离子间的相互替代中，离子半径比化学性质起到了更大的作用。在 950 ℃、空气条件下，Ca 离子在 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ 体系中的最大溶解量是当 $x=0$ 时，$y\leqslant 0.4$。

关键词：$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ 体系；相关系；晶体结构；X 射线衍射；Rietveld 结构精修
中图分类号：O482 **文献标识码**：A

1 引 言

在具有超导性能的 Cu 基氧化物中，超导转变温度在 90 K 左右的 $RBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 化合物引起了许多学者的极大兴趣，并得到了深入的研究[1~12]。然而，$PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$（Pr123）化合物不具有超导性能。W. H. Tang 等的研究结果表明：在 $YBa_2Cu_3O_y$ 体系中，Pr 对 Y 位和 Ba 位的部分替代可降低其超导转变温度 T_c；四方 $Pr_{1+x}Ba_{2-y}Cu_3O_y$ 固溶区呈现出高阻抗半导体的性能[13,14]。同时，在 $PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 晶体结构中，Ca 掺杂对 Pr 的部分替代将对其电子输运性能产生非常显著的影响；在高压条件下制备的 $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ 样品具有转变温度高达 $T_c=97\sim115$ K 的超导电性[15,16]。但是，这个突破性的进展还有待在不同实验室的重复来证实。因此，进一步研究 Ca 离子在 $PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 晶体结构中的作用以及 Pr、Ca 和 Ba 之间的替代关系，有利于查明 Ca 离子掺杂在高 T_c 氧化物超导体中起到的重要作用。作者利用 X 射线粉末衍射分析和 Rietveld 结构精修的方法研究了固相线下 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ 体系的相关系和晶体结构，讨论了 Ca 离子在 $PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 晶体结构中的作用。

* **收稿日期**：2003-12-23；**修回日期**：2004-05-09
基金项目：国家自然科学基金(50272083)
作者简介：宋功保(1966—)，男，凝聚态物理博士后，研究员. E-mail：gbsong931@yahoo.com.cn

2 样品制备及 XRD 分析

2.1 样品制备

样品采用标准的固相反应法制备。将稀土氧化物 Pr_6O_{11}(纯度大于 99.9%)在 850 ℃进行预处理,以去处可能存在的氢氧化物。将 $CaCO_3$、$BaCO_3$ 和 CuO 在 105～110 ℃下干燥以除去表面吸附水。然后,将以上原料按化学配比称量、混合、研磨。研磨时将混合后的原料放在玛瑙研钵中,每次研磨不少于 0.5 h 以保证混合均匀。将研磨好的原料压制成直径为 10 mm、厚度为 1～2 mm 的圆片,放在氧化铝坩埚中,在 900 ℃预烧 24 h,然后在 950 ℃烧结 48 h。以上过程重复多次,直至烧结物衍射图谱不发生变化为止。

2.2 粉末 X 射线衍射分析

采用粉末 X 射线衍射仪法进行物相鉴定、点阵常数及晶体结构的测定[17～20]。粉末 X 射线衍射仪为日本理学 D/max-2500 型转靶 X 射线衍射仪;工作条件为 Cu K_α 线,管流 250 mA,管压 50 kV,石墨单色器。用于物相鉴定的数据采用连续扫描方式,扫描速度为 $2\theta=4°/min$。用于结构精修和晶胞参数测定的数据采用步进扫描的方式,步宽 $2\theta=0.02°$,时间参数为 1 秒每步。

3 结果及讨论

3.1 相关系

3.1.1 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($y=0$)体系

$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($y=0$)体系系列样品的 X 射线衍射图谱列于图 1。从图 1 可以看出,$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($y=0$)体系系列样品总是含有两相,Pr123 和 $BaCuO_2$;而且,随 Ca 含量的增加,杂相 $BaCuO_2$ 的含量也随之增加。这些结果证实在 Pr123 结构中,Ba 的位置一定有部分被 Pr 占据,Ca 也能代替 Pr 而占据其位置,但 Ba 离子不能占据 Pr 的位置,否则,就不会出现杂相 $BaCuO_2$。

3.1.2 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)体系

$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)体系系列样品($y=0.1$、0.2、0.3、0.4、0.5)的 X 射线衍射图谱列于图 2。图 2 显示:$y=0.1$、0.2、0.3、0.4 的样品都只含有 Pr123 单相;$y=0.5$ 的样品含有三相:Pr123、Ca_2CuO_3 和 $Pr_4Ca_{10}Cu_{24}O_{41}$[21]。

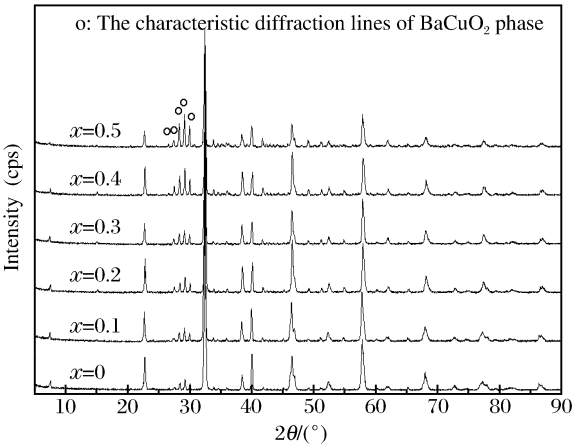


图 1 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($y=0$)体系系列样品($x=0$、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ system for $x=0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5

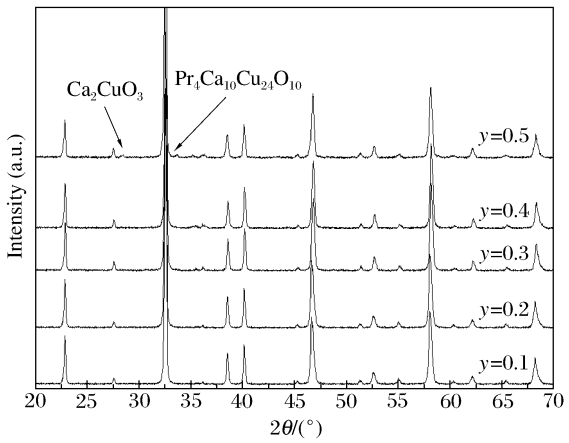


图 2 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)体系系列样品($y=0.1$、0.2、0.3、0.4、0.5)的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ system for $y=0.1$, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5

3.2　主要化合物晶体结构

利用 DBWS-9411 程序对 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)系列样品($y=0.1$、0.2、0.3、0.4)的晶体结构进行了结构精修[22],结构精修初始模型参考文献[23]。精修获得的原子参数、温度因子 B (0.01 nm^2)和位置占有率列于表 1。$y=0.3$ 样品的 X 射线衍射分析观察值和理论计算值列于图 3。

表 1　$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)结构中原子参数、温度因子 B (0.01 nm^2)和位置占有率结构精修结果(空间群 $P4/mmm$ 或 $Pmmm$)

Table 1　Fractional atomic coordinates, isotropic temperature parameters B(0.01 nm^2), and site occupancies in the structure of the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ phase (space group $P4/mmm$ or $Pmmm$)

Atom	$Pmmm$	$P4/mmm$	y			
			0.10($Pmmm$)	0.20($Pmmm$)	0.30($P4/mmm$)	0.40($P4/mmm$)
$Pr_{1-y}Ca_y$	1(h) 1/2 1/2 1/2	1(d) 1/2 1/2 1/2	$B=0.3$	$B=0.3$	$B=0.3$	$B=0.7$
$Ba_{2-y}Pr_y$	2(t) 1/2 1/2 z	2(h) 1/2 1/2 z	$z=0.1825(1)$ $B=0.3$	$z=0.1838(1)$ $B=0.3$	$z=0.1810(1)$ $B=0.3$	$z=0.1810(2)$ $B=1.0$
Cu(1)	1(a) 0 0 0	1(a) 0 0 0	$B=0.3$	$B=0.3$	$B=0.3$	$B=0.5$
Cu(2)	2(q) 0 0 z	2(g) 0 0 z	$Z=0.3523(1)$ $B=0.3$	$Z=0.3523(2)$ $B=0.3$	$z=0.3523(2)$ $B=0.3$	$z=0.3525(4)$ $B=0.8$
*O(1a) *O(1b)	1(e) 0 1/2 0 1(b) 1/2 0 0	2(f) 0 1/2 0	$Occ=0.07$ $Occ=1$	$Occ=0.10$ $Occ=1$	$Occ=0.55$	$Occ=0.56$
O(2)	2(q) 0 0 z	2(g) 0 0 z	$z=0.1565(15)$	$z=0.1562(9)$	$z=0.1569(9)$	$z=0.1579(10)$
O(3a) O(3b)	2(r) 0 1/2 z 2(s) 1/2 0 z	4(i) 0 1/2 z	$z=0.3695(14)$ $z=0.3700(18)$	$z=0.3705(20)$ $z=0.3700(22)$	$z=0.3700(5)$	$z=0.3700(15)$
O content in Pr123 structure			7.07	7.10	7.10	7.12
R-P			6.89	5.00	4.66	5.00
R-wp			9.64	7.41	6.5	7.14

Notes: (1) Except for the O(1), the occupancy of the other is 1; (2) The isotropic temperature parameters B(0.01 nm^2) of oxygen are fixed as 1.0; (3) The contents of Oxygen are given.

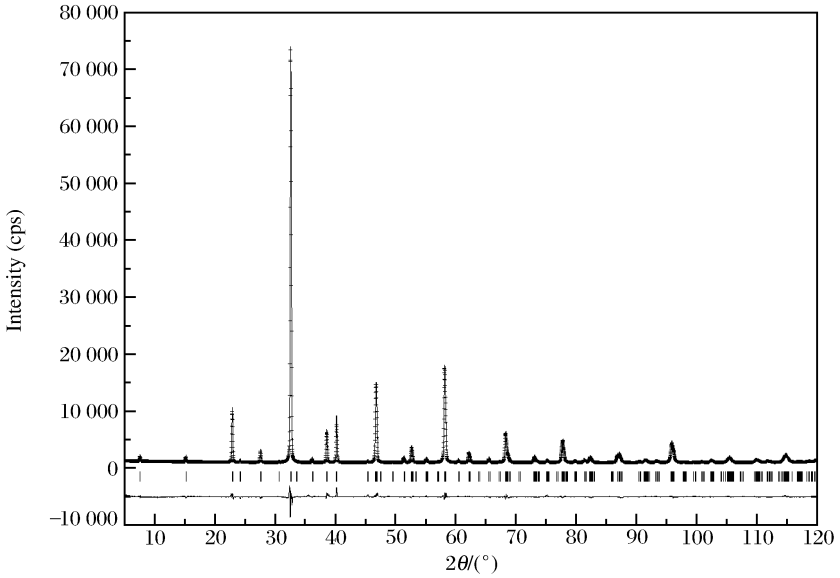


图 3　样品 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$, $y=0.3$)X 射线衍射图的观察值(+),计算值(实线)和两者差值(底部)以及布拉格衍射位置(中部)

Fig. 3　Observed (+ signs), calculated (solid line), Bragg diffraction position (middle) and difference (on bottom) of X-ray diffraction patterns for samples $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($y=0.3$)

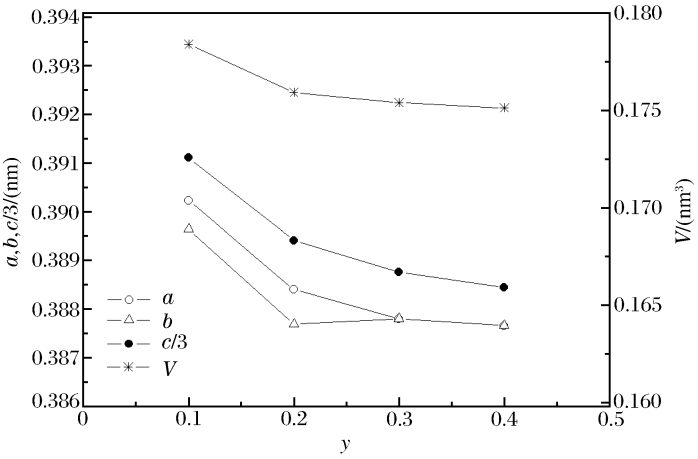


图 4 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)样品晶胞参数 a、b、c 和晶胞体积 V 随 Ca 含量的变化

Fig. 4 Variation of the lattice parameters a, b, c and V with Ca content y for $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$

结构精修结果表明:随着 Ca 含量的增加,$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)系列样品($y=0.1$、0.2、0.3、0.4)中 Pr123 相的晶胞参数(a,b,c 和 V)减小(图 4),还发生了正交-四方晶系的结构转化。$y=0.1$ 和 0.2 的样品为正交晶系,$a=0.390\,33(4)$ 和 $0.389\,36(1)$ nm,$b=0.389\,53(4)$ 和 $0.387\,73(1)$ nm,$c=1.173\,38(4)$ 和 $1.168\,20(2)$ nm;$y=0.3$ 和 0.4 的样品为四方晶系,晶胞参数分别为 $a=b=0.387\,80(0)$ 和 $0.387\,67(0)$ nm,$c=1.166\,00(2)$ 和 $1.165\,20(2)$ nm。

利用表 1 结构精修结果,作者计算了阳离子和氧之间的距离并列于表 2。利用表 2 的结果和 Brown 的价健理论[24],计算了 Pr、Ba、Cu(2)和 Cu(1)的化合价,分别为 3.196~3.352,2.165~2.238,2.056~2.132 和 2.332~2.423。其中,Ba 和 Cu(2)的化合价接近于常值;Pr 的化合价说明在 Pr123 结构中 Pr^{3+} 和 Pr^{4+} 共存;Cu(1)的化合价说明部分 Cu 离子转变为+3 价。以上结果说明结构精修是可信的,原子参数是基本正确的。

表 2 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)样品部分键长和化合价

Table 2 Selected ionic distance and valence of the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ system

Atom	*Pmmm*	*P*4/*mmm*	*y*							
			0.10		0.20		0.30		0.10	
			Distance	Valence	Distance	Valence	Distance	Valence	Distance	Valence
Pr_{1-y}/Ca_y	−O(3A)×4	−O(3)×8	2.481	3.196	2.465	3.312	2.461	3.344	2.460	3.352
	−O(3B)×4		2.474		2.463					
Ba_{2-y}/Pr_y	−O(2)×4	−O(2)×4	2.774	2.165	2.766	2.238	2.757	2.266	2.754	2.288
	−O(1A)×2	−O(1)×4	2.897		2.898		2.866		2.864	
	−O(1B)×2		2.895		2.893					
	−O(3A)×2	−O(3)×4	2.937		2.924		2.935		2.934	
	−O(3B)×2		2.938		2.914					
Cu(1)	−O(1A)×2	−O(1)×4	1.948	2.332	1.939	2.417	1.939	2.423	1.938	2.407
	−O(1B)×2		1.952		1.947					
	−O(2)×2	−O(2)×2	1.836		1.825		1.829		1.840	
Cu(2)	−O(3A)×2	−O(3)×4	1.958	2.056	1.950	2.093	1.950	2.116	1.949	2.132
	−O(3B)×2		1.963		1.958					
	−O(2)×1	−O(2)×1	2.297		2.291		2.290		2.367	

$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)样品的结构精修结果也证明了结构中 Ba 的位置不能被 Ca 代替,但可以被 Pr 代替;Ca 离子代替并占据部分 Pr 的位置。众所周知,Ca 和 Ba 都是碱土金属,它们的化学性质非常接近;同时,从离子半径来看,Ca^{2+} 与 Pr^{3+} 更接近。因此,XRD 分析和结构精修结果表明,在 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)体系 Pr、Ba 和 Ca 离子间的相互替代中,离子半径比化学性质起到了更大的作用。在我们的实验条件下,Ca 离子在 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$($x=0$)体系中的最大溶解量是 $y=0.4$。

4 结　论

根据以上的研究结果，可以得出以下结论：

(1) 950 ℃、空气条件下，$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($y=0$) 体系系列样品总是含有两相，Pr123 和 $BaCuO_2$；而且，随 Ca 含量的增加，杂相 $BaCuO_2$ 的含量也随之增加。$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) 体系 $y=0.1$、0.2、0.3、0.4 的样品都只含有 Pr123 单相；$y=0.5$ 的样品含有三相：Pr123、Ca_2CuO_3 和 $Pr_4Ca_{10}Cu_{24}O_{41}$。另外，$Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) 系列样品 ($y=0.1$、0.2、0.3、0.4) 中 Pr123 相发生了正交－四方晶系的结构转化。$y=0.1$ 和 0.2 的样品为正交晶系，$a=0.39033(4)$ 和 0.38936(1) nm，$b=0.38953(4)$ 和 0.38773(1) nm，$c=1.17338(4)$ 和 1.16820(2) nm；$y=0.3$ 和 0.4 的样品为四方晶系，晶胞参数分别为 $a=b=0.38780(0)$ 和 0.38767(0) nm，$c=1.16600(2)$ 和 1.16520(2) nm。

(2) 在 Pr123 ($PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$) 结构中，Ba 离子可以被 Pr 离子代替，但不能被 Ca 离子所代替。Ca 离子占据部分 Pr 离子的位置；

(3) 众所周知，Ca 和 Ba 都是碱土金属，它们的化学性质非常接近；同时，从离子半径来看，Ca^{2+} 与 Pr^{3+} 更接近。因此，XRD 分析和结构精修结果表明，在 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) 体系 Pr、Ba 和 Ca 离子间的相互替代中，离子半径比化学性质起到了更大的作用。在 950 ℃、空气条件下，Ca 离子在 $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ 体系中的最大溶解量是当 $x=0$ 时，$y\leqslant 0.4$。

References:

[1] Che G C, Liang J K, Chen W, et al. Phase Diagram of BaO-Y_2O_3 (La_2O_3)-CuO Ternary System [J]. Sci Sinica, 1988, 31A: 1079－1092.

[2] Dong C, Liang J K, Che G C, et al. Superconductivity and Crystal Structure in the La-Ba-Cu-O System [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 5182－5185.

[3] Che G C, Liang J K, Chen W, et al. Phase Diagram of the BaO-CuO-Y_2O_3 System and the Relationship between Composition and Superconductivity [J]. J Less-Commom Met, 1988, 138: 137－142.

[4] Hinks D G, Soderholm L, Caponell D W, et al. Phase Diagram and Superconductivity in the Y-Ba-Cu-O System [J]. Appl Phys Lett, 1987, 50: 1688－1690.

[5] DeLeeuw D M, Mutsaers C A H A, Langereis C, et al. Compounds and Phase Compatibilities in the System Y_2O_3-BaO-CuO at 950 ℃ [J]. Physica C, 1988, 152: 39－49.

[6] Liang J K, Xu X T, Rao G H, et al. Subsolidus Phase Relationships and Superconductivity in the Gd_2O_3-BaO-CuO system [J]. J Phys D: Appl Phys, 1987, 20: 1324－1326.

[7] Fu S J, Xie S S, Liang J K, et al. Subsolidus Phase Relations of Nd_2O_3-BaO-CuO System and Superconductivity of $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($0\leqslant x\leqslant 1$) [J]. Mod Phys Lett B, 1988, 2: 1073－1078.

[8] Zhang Y L, Liang J K, Cheng X R, et al. Study of the Phase Relations and Superconductivity in the Ho_2O_3-BaO-CuO Ternary System [J]. J Less-Commom Met, 1989, 146: 121－125.

[9] Smith M G, Goodenough J B, Manthiram A, et al. Tin and Antimony Valence States in $BaSn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ [J]. J Solid State Chem, 1992, 98: 181－186.

[10] Liang J K, Chen X L, Wu S L, et al. The Crystal Structure and Property of Ternary Compounds and Phase Relations in the System Yb_2O_3-BaO-CuO at 950 ℃ [J]. Solid State Commoun, 1990, 74: 509－516.

[11] Liang J K, Chen X L, Wang X T, et al. The Crystal Structure and Property of Ternary Compound and Phase Relations in the System Pr_6O_{11}-BaO-CuO Sintered at 920 ℃ [J]. Solid State Commoun, 1990, 76: 903－910.

[12] Qiao Z Y, Xing X R, Yuan W X, et al. Phase Relations and Compounds in the Sm_2O_3-BaO-CuO System at 950 ℃ in air [J]. J Alloys and Compounds, 1993, 202: 77－80.

[13] Tang W H, Gao J. Comparison of T_c-Depression of Pr at Y- and Ba-Sites in $YBa_2Cu_3O_y$ [J]. Physica C, 1999, 315: 59－65.

[14] Tang W H, Gao J. High Resistivity of Tetragonal $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ Solid Solution [J]. Physica C, 1999, 315: 66－70.

[15] Yao Y S, Xiong Y F, Jin D, et al. The High-Pressure Synthesis and Superconductivity of $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_z$ [J]. Physica C, 1997, 282-287: 49－52.

[16] Li K Q, Yao Y S, Cao D H, et al. High Pressure Synthesis of Ca-Doped Pr-123 Superconductors [J]. Physic C, 2000, 341-348: 583－584

[17] Liang J K, Chen X L, Che G C. Phase Diagram and Phase Structure [M]. Beijing: Science Press, 1993. 1－30. (in Chinese)
梁敬魁，陈小龙，车光灿. 相图与相结构 [M]. 北京：科学出版社，1993. 1－30.

[18] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystaline and Amorphous Materials (2nd ed) [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1974. 102－130.
[19] Xu S S. X-Ray Crystallography [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1962. 47－52. (in Chinese)
许顺生. X射线晶体学 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1962. 47－52.
[20] Jeniyer A. X-Ray Crystallography [M]. Beijing: Science Press, 1959. 23－30. (in Chinese)
纪尼叶 A. X射线晶体学 [M]. 北京: 科学出版社, 1959. 23－30.
[21] Song G B, Han C Q, Chen X L, et al. Subsolidus Phase Relations of PrO_x-CaO-CuO System and Structure of Ternary Compounds [J]. J Solid State Chem, 2004, 177(7): 2393－2402.
[22] Young R A, Sakthivel A, Moss T S, et al. DBWS-9411—An Upgrade of the DBWS*. * Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers [J]. J Appl Cryst, 1995, 28: 366－367.
[23] Bertrand C, Galez P, Gladyshevskii R E, et al. The $Pr(Ba_{1-x}Pr_x)_2Cu_3O_{7+\delta}$ Solid Solution. A Crystal Structure and Phase Diagram Study [J]. Physica C, 1999, 321: 151－161.
[24] Brown I D, Altermatt D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal-Structure Database [J]. Acta Crystallogr, 1985, B41: 244－247.

Subsolidus Phase Relation and Crystal Structure in the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ System

SONG Gong-Bao[1,2], LIANG Jing-Kui[2,3], RAO Guang-Hui[2]

(1. *School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
3. *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110016, *China*)

Abstract: Subsolidus phase relation and crystal structure in the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ system were studied by X-ray diffraction combined with Rietveld structure refinement. The results indicate that all of the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($y=0$) samples contain a $BaCuO_2$ phase besides the Pr123 ($PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$) phase under 950 ℃ in the air. Furthermore, the content of the $BaCuO_2$ phase increases with increasing Ca content. The samples of $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) contain only one phase, Pr123, except for the sample with $y=0.5$ which contains three phases, Pr123, Ca_2CuO_3 and $Pr_4Ca_{10}Cu_{24}O_{41}$. Otherwise, the Pr123 structure takes place the orthorhombic-tetragonal transition in the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) system ($y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) with increasing Ca ion content. The structure of the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) samples with $y=0.1$ and 0.2 is orthorhombic. The lattice parameters are $a=0.390\,33(4)\sim0.389\,36(1)$ nm, $b=0.389\,53(4)\sim0.387\,73(1)$ nm, $c=1.173\,38(4)\sim1.168\,20(2)$ nm; The structure of the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ ($x=0$) samples with $x=0.3$ and 0.4 is tetragonal. The lattice parameters are $a=b=0.387\,80(0), 0.387\,67(0)$ nm, $c=1.166\,00(2), 1.165\,20(2)$ nm. In the Pr123 structure, Ba ions could be replaced by Pr ions, but could not be replaced by Ca ions. Ca ions partially occupy the sites of Pr ions. The ionic radius plays a more important role than the chemical properties in the mutual substitution of Pr, Ba and Ca ions in the Pr123 structure of the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$. The highest content of Ca ions in the $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ system is $x=0, y=0.4$ under 950 ℃ in air.

Key words: $Pr_{1-x}Ba_{2-y}Ca_{x+y}Cu_3O_{7\pm\delta}$ system; phase relation; crystal structure; X-ray diffraction; Rietveld refinement