

Влияние нагрузки на концентрацию и химический потенциал атомов кислорода в пористом пластичном $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

© Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко, А.Д. Мурадов, А.Ж. Рахимбеков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 30 сентября 1996 г.)

В работе [1] при исследовании плотных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO), приложение нагрузки к которым не приводило к заметной пластической деформации, обнаружено, что под действием нагрузки образец не выделяет, а поглощает кислород. Показана связь явления с фазовым переходом порядок–беспорядок. При исследовании пористых образцов, приложение нагрузки к которым приводило к заметной пластической деформации, было обнаружено, что поглощение кислорода и приращение химического потенциала атомов кислорода в образце на несколько порядков превосходят значения, полученные при тех же условиях на плотных образцах. Этот “гигантский” эффект, необъяснимый в рамках модели [1], составляет предмет настоящей работы.

Пористые образцы были изготовлены спеканием слабо спрессованных таблеток при 900–940°C. Исследование проводилось при температурах выше 400°C, когда между газом и образцом относительно быстро устанавливается равновесие и соответственно равенство химических потенциалов атомов кислорода. Так же как в работе [1], давление кислорода и химический потенциал атомов кислорода измерялись в газовой фазе над образцом. Благодаря относительно малому объему газа присутствие его практически не влияло на содержание кислорода в образце. Пластическая деформация измерялась с помощью механического индикатора, давление кислорода и химический потенциал атомов кислорода определялись с помощью ZrO_2 -датчика.

Отклик датчика на воздействие одноосной нагрузки $\Delta\sigma = 10^6$ Па, прикладываемой к основанию цилиндрического образца диаметром 0.46 и высотой 1.2 см при температуре 555°C, исходном давлении кислорода $7 \cdot 10^3$ Па и объеме газовой фазы над образцом $V = 0.5 \text{ cm}^3$, приведен на рисунке в виде зависимости от времени приращения парциального давления кислорода, $\Delta p(t)$, и химического потенциала атомов кислорода в газовой фазе, $\Delta\mu(t)$ (кривая 1). Стрелками, направленными вниз и вверх, отмечено время приложения и снятия нагрузки. Видно, что приложение нагрузки к образцу сопровождается уменьшением давления, т.е. поглощением кислорода образцом, а снятие — увеличением давления, т.е. выделением кислорода из образца. Видно также, что газ приходит в равновесие с образцом примерно за 20 min с постоянной времени 3.5 min, обычной для установления равновесия между YBCO и газовой фазой. Это указывает на “объемный” характер явления. Равновесное значение $\Delta\mu$ составляет 6 meV. Кривая 2 получена при 450°C.

Здесь после приложения нагрузки помимо поглощения наблюдается кратковременное выделение кислорода с постоянной времени, на порядок меньшей времени объемной релаксации; после снятия нагрузки наряду с “медленным” выделением наблюдается “быстрое” поглощение кислорода. “Быстрые” процессы наблюдались при температурах ниже 500°C и, по-видимому, связаны с влиянием нагрузки на кислород, адсорбированный на межзеренных и двойниковых границах.

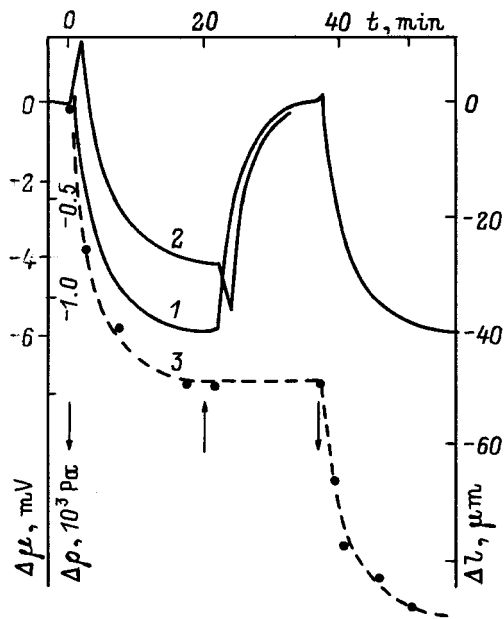
Отклик механического индикатора на приложение нагрузки к образцу приведен на рисунке в виде зависимости приращения длины образца от времени, $\Delta l(t)$ (кривая 3). После приложения нагрузки длина образца уменьшается с той же постоянной времени, что $\Delta p(t)$. По достижении равновесия между газом и нагруженным образцом изменение длины образца прекращается. После снятия нагрузки длина образца в пределах погрешности измерений не меняется. При повторном приложении нагрузки происходит дальнейшее уменьшение длины образца. Диаметр образца под действием нагрузки не меняется, т.е. пластическая деформация происходит исключительно в направлении действия нагрузки. Очевидно, материал при этом вытесняется в поры образца. После многих циклов воздействия нагрузки образец либо разрушается, либо уплотняется так, что воздействие нагрузки не сопровождается дальнейшей пластической деформацией, и “гигантский” эффект не наблюдается.

Согласно термодинамике, приращение химического потенциала частицы, связанное с действием нагрузки, есть работа, производимая нагрузкой при поглощении частицы образцом. В одномерном случае, когда под действием одноосной нагрузки $\Delta\sigma$ меняется только длина образца, можно записать

$$\Delta\mu = \nu\Delta\sigma, \quad (1)$$

где ν — изменение объема образца при поглощении атома кислорода. Естественно ожидать, что ν имеет порядок атомного объема. Однако ν , отвечающее, согласно (1), экспериментальному $\Delta\mu$, составляет на два-три порядка большую величину ($\sim 10^{-27} \text{ m}^3$).

Рассматривая влияние нагрузки $\Delta\sigma$ на пористый образец, примем во внимание неоднородность возникающих в нем напряжений — значительных в окрестностях точек соприкосновения микрочастиц и малых вдали от этих точек. Представим пористый образец в виде системы из двух плотных образцов неравной



Отклики датчиков на приложение нагрузки к пористому образцу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. 1, 2 — ZrO_2 -датчик в терминах приращения давления кислорода Δp и химического потенциала атомов кислорода $\Delta\mu$, 3 — механический индикатор в терминах приращения длины образца Δl . T ($^\circ\text{C}$): 1, 3 — 555, 2 — 450. Стрелки, направленные вниз и вверх, указывают время приложения и снятия нагрузки соответственно.

массы $m_1 \ll m_2$. Образец 1 имитирует окрестность точки соприкосновения микрокристаллов, образец 2 — остальную часть образца. Неоднородность напряжений зададим как результат действия на образцы 1 и 2 неодинаковых нагрузок $\Delta\sigma' \gg \Delta\sigma''$. Пусть $\Delta\sigma' = \Delta\sigma f_1(m_1, m_2)$ и $\Delta\sigma'' = \Delta\sigma f_2(m_1, m_2)$. Вид функции f_1 и f_2 зависит от выбора формы и взаимного расположения образцов.

Будем считать, что образцы обмениваются только атомами кислорода. Тогда условие равновесия определяется равенством химических потенциалов атомов кислорода. До приложения нагрузки $\mu_1 = \mu_2 = \mu$. Приложение нагрузки $\Delta\sigma$ практически мгновенно выведет систему из равновесия, изменив μ_1 на $\nu\Delta\sigma'$, а μ_2 — на $\nu\Delta\sigma''$ (несущественным отличием действия одноосной и всесторонней нагрузки [1] мы здесь пренебрегаем). Нагруженный образец YBCO в процессе релаксации должен поглощать кислород [1]. В данном случае он будет поглощать кислород из менее нагруженного образца 2, в результате чего значения x изменятся на Δx_1 и Δx_2 . Условие равновесия в нагруженной системе определяется равенством $\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2$. В линейном приближении

$$\tilde{\mu}_1 = \mu + \nu\Delta\sigma' + (\partial\mu/\partial x)\Delta x_1,$$

$$\tilde{\mu}_2 = \mu + \nu\Delta\sigma'' + (\partial\mu/\partial x)\Delta x_2.$$

Учтем, что $\Delta x_{1,2} = (\partial x/\partial\sigma)\Delta\sigma_{1,2}$, где $\Delta\sigma_{1,2}$ — внутренние (виртуальные) нагрузки, равные, как нетрудно показать, $\pm\Delta\sigma(f_1 - f_2)m_{2,1}/(m_1 + m_2)$. Тогда, вводя

обозначение $(\partial\mu/\partial x)(\partial x/\partial\sigma) = -\nu$, получим выражение

$$\Delta\mu = \tilde{\mu}_{1,2} - \mu = \nu^*\Delta\sigma,$$

где $\nu^* = \nu(f_1 m_1 + f_2 m_2)/(m_1 + m_2)$ — изменение объема системы при удалении атома кислорода. В случае $f_1 = m_2/m_1$, $f_2 = m_1/m_2$ коэффициент ν^* совпадает с ν . Иной вид функций f_1 , f_2 приводит к $\nu^* > \nu$. Однако "гигантские" значения $\Delta\mu$ линейное приближение объяснить не позволяет (кроме невозможного для YBCO случая, когда объем пор на несколько порядков превышает объем самого материала).

Остается предположить, что μ нелинейно зависит от σ . При этом коэффициент $\nu = \partial\mu/\partial\sigma$, постоянный в области $\sigma \leq 10^7$ Па [1], с дальнейшим увеличением нагрузки должен возрасти на два-три порядка. Такое возрастание трудно связать с какими-либо фазовыми переходами, так как пришлось бы допустить, что поглощение одного атома кислорода вызывает переход в сотнях элементарных ячеек. Более вероятно, по нашему мнению, что это возрастание связано с перемещением дислокаций, явлением, которое может сопровождаться перемещением больших количеств материала. "Гигантские" $\Delta\mu$ могут быть связаны в этом случае с "гигантскими" напряжениями в окрестностях точек закрепления дислокаций.

Авторы благодарят М.С. Бреслера за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко, А.Д. Мурадов, А.Ж. Рахимбеков. ФТТ 39, 2, 185 (1997).