

Индукцированное нагрузкой поглощение кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO)

© 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 7 октября 1996 г.)

Показано, что образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ под действием нагрузки не выделяет, а поглощает кислород. С помощью ZrO_2 -датчика измерялось вызванное действием нагрузки $\Delta\sigma$ приращение химического потенциала атомов кислорода в образце $\Delta\mu$ в температурном интервале 673–1073 К, что соответствует интервалу $0.4 < x < 0.95$. Исследована характеристика материала $v_a = \Delta\mu/\Delta\sigma$ — уменьшение объема образца при удалении из него атома кислорода. На основе описания кислородного обмена между образцом и газовой фазой простыми квазихимическими реакциями, а также учета фазового перехода порядок–беспорядок объяснены все детали экспериментальной зависимости $v_a(x)$, в том числе особенность в виде ямы в точке перехода порядок–беспорядок, а также резкое обращение в нуль при $x \cong 0.8$. Установлено следующее. В слое CuO нагрузка “сосредотачивается” на ионах меди, “обходя” ионы кислорода. Положение точки перехода порядок–беспорядок зависит от нагрузки согласно выражению $x_0(\sigma) = x_0(0) + \alpha\sigma$, где $\alpha = -9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. В интервале $x_0 \cong 0.55 < x < 0.8$ сосуществуют фазы с упорядоченным и разупорядоченным состояниями атомов кислорода в слое CuO . В области сосуществования фаз материал обладает большой дополнительной сжимаемостью $\varkappa = \alpha v_s/v_{\text{cell}}$ (v_{cell} — объем элементарной ячейки) с характерным пиком в точке фазового перехода и резким спаданием до нуля при $x \cong 0.8$.

Высокая подвижность атомов кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ позволяет сравнительно легко менять содержание кислорода x . Изменение x сопровождается изменением объема образца. Это изменение можно назвать необычным, так как увеличение числа частиц в образце приводит не к увеличению, а уменьшению его объема [1]. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, уменьшение объема образца посредством воздействия внешней нагрузки должно приводить не к выделению, а к поглощению кислорода образцом.

В случае конечного объема газовой фазы над образцом эффект проявится в приращении массы образца Δm и химического потенциала атомов кислорода $\Delta\mu$. Поскольку эти приращения связаны между собой, можно ограничиться изучением одного из них. Мы исследовали $\Delta\mu$ — величину, которую можно измерить *in situ* с помощью электрохимических датчиков высокой чувствительности. При интерпретации этой величины легко перейти к представлениям термодинамики и статистической физики.

Согласно термодинамике, в случае изолированного изотропного образца при постоянной температуре приращение химического потенциала частицы, связанное с действием нагрузки, определяется выражением

$$\Delta\mu_0 = v\Delta\sigma, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma$ — всесторонняя нагрузка, v — уменьшение объема образца при удалении из него одной частицы. Тот же подход используют при определении влияния нагрузки на эдс электрохимических ячеек [2,3]. Если частицы обладают высокой подвижностью, то даже при неоднородном напряжении достигается единый уровень химического потенциала этих частиц и, следовательно, единое значение $\Delta\mu_0$.

В случае одноосной нагрузки $\Delta\sigma'$, приложенной к основанию цилиндрического либо призматического изотропного образца, эквивалентная ей всесторонняя нагрузка $\Delta\sigma$ составляет от нее одну треть, т.е. $\Delta\sigma = \Delta\sigma'/3$, что очевидно для состоящего из несжимаемых частиц образца кубической формы.

Изменение объема элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при удалении из нее одного атома кислорода составляет $3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [1]. Если принять эту величину в качестве v , то воздействие одноосной нагрузки $\Delta\sigma' = 10^7 \text{ Pa}$ должно вызвать приращение химического потенциала атомов кислорода в образце $\Delta\mu_0 \cong v\Delta\sigma'/3 \cong 0.1 \text{ meV}$.

1. Методика эксперимента

Будем считать, что релаксация системы образец YBCO–газовая фаза связана только с кислородным обменом. Тогда условием равновесия является равенство химических потенциалов атомов кислорода газовой фазы и образца, а отклик образца на воздействие нагрузки можно исследовать, измеряя приращение химического потенциала атомов кислорода в газовой фазе.

Приложение нагрузки к образцу выводит систему из равновесия, изменяя практически мгновенно химический потенциал атомов кислорода в образце на $\Delta\mu_0$. Восстанавливаясь равновесие будет за счет поглощения образцом кислорода из газовой фазы. Этот процесс при температурах выше 400°C завершается за время порядка 10 min. Результирующее приращение химического потенциала атомов кислорода $\Delta\mu$ отличается от $\Delta\mu_0$.

Рассмотрим связь между $\Delta\mu$ и $\Delta\mu_0$. Зависимости от x химического потенциала атомов кислорода в ненагруженном и нагруженном образцах схематически

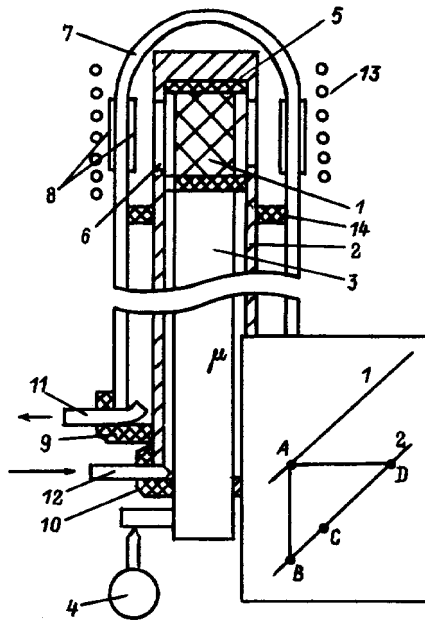


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — образец; 2 — стакан; 3 — шток; 4 — механический индикатор; 5 — прокладка из Al_2O_3 -ваты; 6 — прорези; 7 — пробирка из ZrO_2 ; 8 — электроды; 9, 10 — резиновые втулки; 11, 12 — трубочки; 13 — печь; 14 — манжета из Al_2O_3 -ваты. На вставке — схематический вид зависимостей химического потенциала атомов кислорода от содержания кислорода в образце в случае ненагруженного (1) и нагруженного (2) образца, точки A и B, C, D характеризуют равновесное состояние образца соответственно без нагрузки и под нагрузкой при бесконечно малом, конечном и бесконечно большом объеме газовой фазы над образцом.

изображены на вставке к рис. 1 кривыми 1 и 2. В узком диапазоне изменения x кривые 1 и 2 практически являются параллельными прямыми. Состояние ненагруженного образца характеризует точка A(μ, x) на кривой 1. Приложение нагрузки практически мгновенно смещает эту точку на кривую 2 в положение B($\mu + \Delta\mu, x$). Образец становится неравновесным по отношению к газовой фазе, химический потенциал кислорода которой μ , так же как и содержание кислорода в образце x , не мог измениться мгновенно.

Восстановление равновесия сопровождается перемещением точки из положения B вверх по кривой 2 до положения C($\mu + \Delta\mu, x + \Delta x$), соответствующего равновесию в системе с нагруженным образцом. В результате масса кислорода в газе уменьшается на столько же, на сколько она увеличивается в образце:

$$32 \frac{V^*}{RT} \Delta p = 16 \frac{m}{M} \Delta x. \quad (2)$$

Здесь 32 и 16 — молекулярная и атомная массы кислорода, M — молекулярная масса вещества образца, R — универсальная газовая постоянная, V^* — объем газовой фазы над образцом, Δp — приращение парциального давления кислорода в газовой фазе, которое в приближении

идеального газа определяется выражением

$$\Delta \mu = \frac{kT}{2} \ln \frac{p + \Delta p}{p} \cong \frac{kT}{2p} \Delta p, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, p — равновесное давление кислорода над образцом до приложения нагрузки. Условие равновесия между образцом и газом имеет вид

$$\mu + \Delta \mu = \mu + \Delta \mu_0 + (d\mu/dx)\Delta x. \quad (4)$$

Величину $d\mu/dx$ можно определить из известных экспериментальных зависимостей $p(x)$ [4].

Совместное решение (2) и (4) позволяет получить выражение для равновесного значения приращений химического потенциала атомов кислорода и содержания кислорода в образце

$$\Delta \mu = \Delta \mu_0 \left(\frac{V^*}{V^{\text{eff}}} + 1 \right)^{-1}, \quad \Delta x = \Delta x_0 \left(\frac{V^{\text{eff}}}{V^*} + 1 \right)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь использованы обозначения

$$V^{\text{eff}} = \frac{mkRT^2}{4Mp(d\mu/dx)}, \quad \Delta x_0 = \frac{\Delta \mu_0}{d\mu/dx}.$$

Согласно [4], при $T = 1000$ К и $x = 0.455$ величина $d\mu/dx$ имеет порядок 1 eV. Отсюда, принимая во внимание оценку $\Delta \mu_0$, получим $\Delta x_0 \cong 10^{-4}$.

В предельном случае $V^* \gg V^{\text{eff}}$ поглощение кислорода образцом практически не меняет давления кислорода в газе и равновесие установится при $\Delta \mu \cong 0$ и $\Delta x \cong \Delta x_0$. Точка, характеризующая состояние образца, достигнет положения D($\mu, x + \Delta x_0$). Эффект проявится в изменении содержания кислорода в образце на величину $\Delta x \cong \Delta x_0$ и массы образца на величину $\Delta m \cong 16(m/M)\Delta x_0$, что при $m = 1$ г составит примерно $3 \cdot 10^{-6}$ г. Такие значения измерить трудно, потому что образец нельзя взвесить *in situ*, а при извлечении из установки он поглощает кислород и заметно меняет массу.

В предельном случае $V^* \ll V^{\text{eff}}$ для увеличения химического потенциала кислорода в газе на $\Delta \mu_0$ достаточно удалить из газовой фазы ничтожное количество кислорода, добавление которого в образец практически не меняет содержания кислорода в нем. Равновесие установится при $\Delta \mu \cong \Delta \mu_0$ и $\Delta x \cong 0$. Точка, характеризующая состояние образца, останется в положении B($\mu + \Delta \mu_0, x$). Эффект проявится в увеличении химического потенциала атомов кислорода на величину $\Delta \mu \cong \Delta \mu_0$.

В реальном эксперименте, например, при $V^* = 0.2 \text{ cm}^3$ и $m = 1$ г, при условиях $T = 1000$ К, $p = 10^4$ Па, когда $d\mu/dx \cong 1$ eV, получим $V^{\text{eff}} \cong 37 \text{ cm}^3$. Подставляя это значение в (5), найдем $\Delta \mu \cong 0.995 \Delta \mu_0$. Видно, что измеряемая величина $\Delta \mu$ практически совпадает с величиной $\Delta \mu_0$, которая согласно приведенной выше оценке, имеет порядок 0.1 meV.

Такие значения $\Delta\mu$ можно измерять с помощью ZrO_2 -датчика парциальных давлений кислорода [5]. Разность потенциалов на платиновых электродах датчика, разделенных O^{2-} -проводящей перегородкой из стабилизированной ZrO_2 , отвечает формуле Нернста

$$\mathcal{E} = \frac{kT}{4e} \ln \frac{p'}{p}, \quad (6)$$

где p' и p — парциальные давления кислорода над электродами, e — заряд электрона. Если вблизи электрода помещен и приведен с ним в равновесие при давлении p исследуемый образец YBCO, то воздействие нагрузки приведет к изменению давления кислорода над образцом и соответственно над электродом от p до $p + \Delta p$. Это вызовет изменение показания датчика на величину

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{kT}{4e} \ln \frac{p}{p + \Delta p}, \quad (7)$$

которая с учетом (3) позволит определить вызванное нагрузкой приращение химического потенциала атомов кислорода в образце с помощью выражения

$$\Delta\mu = 2e\Delta\mathcal{E}. \quad (8)$$

1) Экспериментальное устройство. Схема экспериментальной установки, предназначенной для изучения отклика системы образец–газовая фаза на приложение нагрузки к образцу, приведена на рис. 1. Образец 1 вводится в керамический стакан 2 на торце керамического штока 3, который служит также для приложения механической нагрузки. Механический индикатор 4 позволяет наблюдать за пластическим течением материала образца. Для сглаживания неоднородности распределения нагрузки предусмотрены прокладки 5 из Al_2O_3 -ваты, одна из которых помещена между образцом и торцом штока, другая — между образцом и дном стакана. В стакане на уровне образца сделаны прорези 6 так, что образец свободно сообщается с атмосферой реакционной камеры. Реакционной камерой служит пробирка 7 из стабилизированной ZrO_2 с кольцевыми платиновыми электродами 8, нанесенными на внешней и внутренней поверхностях на уровне образца. Камера герметизируется с помощью резиновых втулок 9 и 10. Газовая смесь кислорода с аргоном заданного состава поступает и выводится из пробирки по трубочкам 11 и 12, на которых предусмотрены краны для перекрытия потока на входе и выходе. Для нагревания образца служит съемная печь 13 с высокоточным регулятором температуры. Между внутренней поверхностью реакционной камеры и наружной поверхностью стакана расположена выполненная из Al_2O_3 -ваты кольцевая манжета 14, которая от пространства реакционной камеры отделяет "объем газовой фазы над образцом" $V^* \cong 0.2 \text{ см}^3$, исключая конвекцию между объемом V^* и остальным пространством камеры.

Электроды 8 и O^{2-} -проводящая стенка пробирки 7 образуют датчик, разность потенциалов на электродах которого \mathcal{E} связана с парциальным давлением кислорода

над образцом p выражением (6). Парциальное давление кислорода на внешнем электроде $p' = 2.1 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Измеряя приращение показания датчика $\Delta\mathcal{E}$, связанное с приложением к образцу нагрузки $\Delta\sigma$, можно с помощью соотношения (8) определить связанное с нагрузкой приращение химического потенциала атомов кислорода в образце $\delta\mu$.

2) Приготовление образцов и процедура эксперимента. Образцы были изготовлены из смешанных в соответствующей пропорции порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . Смесь растирали в агатовой ступке, прессовали таблетки, прокаливали их в тигле из Al_2O_3 или ZrO_2 на воздухе при температуре 1213 К в течение 4 h и охлаждали вместе с печью. Затем полученные таблетки вновь растирали, прессовали и прокаливали при той же температуре в течение 12 или 24 h, после чего охлаждали вместе с печью. В результате получали материал с температурой перехода в сверхпроводящее состояние, равной 92 К. Примерно один грамм материала еще раз растирали, и полученный порошок запрессовывали в цилиндрическую прессформу, позволяющую получать образцы диаметром 4.6 mm и высотой 10–15 mm. Их прокаливали на воздухе в течение 12 h при температуре от 1143 до 1213 К в зависимости от требуемой степени спекания.

Образец помещали в устройство и приводили в равновесие с газовой фазой путем прокаливания в потоке газа при заданных значениях температуры и парциального давления кислорода. Процесс контролировали с помощью датчика, измеряя парциальное давление кислорода над образцом, которое экспоненциально с постоянной времени 2–4 min стремилось к значению парциального давления кислорода в газовом потоке на входе устройства. Через 40 min газовый поток перекрывали, записывали в течение 15 min дрейф нуля датчика, после чего к образцу прикладывали нагрузку и в течение 15–20 min регистрировали отклик датчика. Затем нагрузку снимали и снова в течение 15–20 min регистрировали отклик датчика. Одновременно с помощью механического индикатора 4 следили за изменением длины образца, которое измеряли с точностью $5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$.

2. Результаты эксперимента

На пористых образцах, приложение нагрузки к которым сопровождалось пластической деформацией, был обнаружен "гигантский" эффект, не поддающийся объяснению в рамках предсказанного механизма. Измеренные значения $\Delta\mu$ на несколько порядков превосходили ожидаемые. Величина эффекта зависела от предыстории образца, в частности от числа циклов приложение–снятие нагрузки. После многократного повторения циклов образец либо разрушался, либо переходил в состояние с меньшей пористостью, в котором воздействие нагрузки уже не сопровождалось пластической деформацией и "гигантский" эффект не наблюдался. Уровень шума на таких образцах существенно превосходил значения $\Delta\mu$, соответствующие предсказанному механизму.

Нужны были образцы с меньшим уровнем шума. Этому требованию удовлетворяли более плотно спрессованные, хорошо спеченные образцы, приложение нагрузки к которым не приводило к пластической деформации.

Воздействие на хорошо спеченные образцы одноосной нагрузки $\Delta\sigma' = 10^7$ Па исследовали при $p = 7 \cdot 10^3$ Па в температурном интервале 673–1173 К. Зависимости показания датчика \mathcal{E} от времени t на протяжении одного цикла приложение–снятие нагрузки, полученные при температурах 733 и 768 К, приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2 соответственно). Стрелки, направленные вниз и вверх, указывают момент приложения и снятия нагрузки. Вид кривой 1 показывает, что отклик датчика на приложение и снятие нагрузки отсутствует. Это характерно для области "низких" температур ($T < 753$ К). Вид кривой 2 показывает, что отклик имеется: после приложения

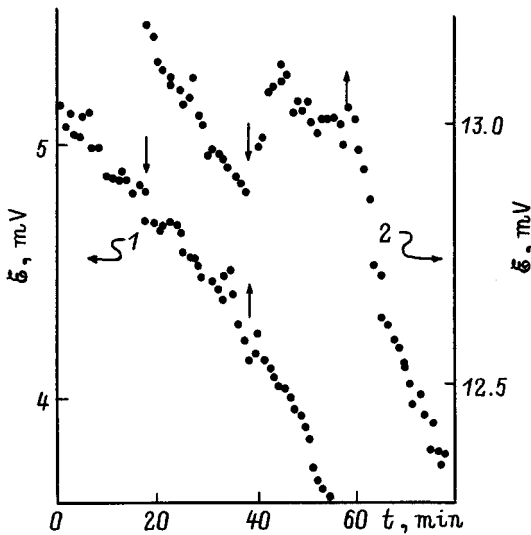


Рис. 2. Показания датчика \mathcal{E} в зависимости от времени при воздействии и отсутствии нагрузки при температурах, равных 733 (1) и 768 К (2).

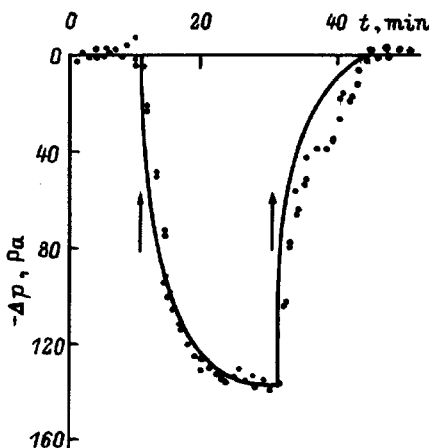


Рис. 3. Отклик датчика на приложение к образцу нагрузки, представленный в виде приращения давления кислорода над образцом, при температуре 788 К. Точки — эксперимент, сплошная кривая — экспоненциальная аппроксимация.

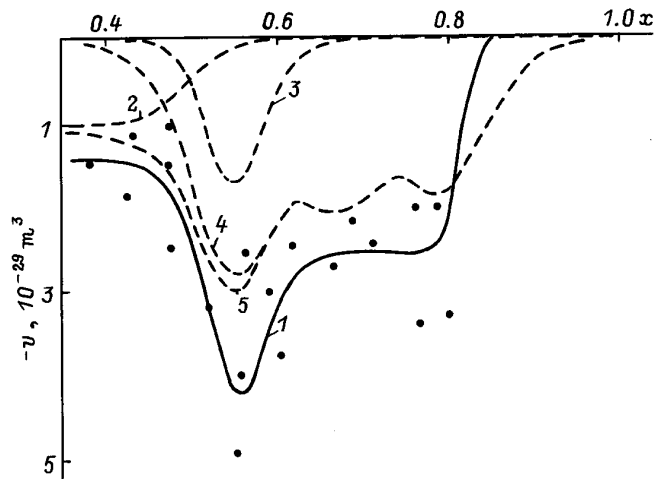


Рис. 4. Зависимость коэффициента v от содержания кислорода в образце. 1 — экспериментальная для атома кислорода $v = v_a$; 2 — расчетная для электронного вклада, $v = -2v_e$; 3 — расчетная для вклада перехода порядок–беспорядок, $v = v_s$; 4 — то же, что и кривая 3, в предположении сосуществования фаз; 5 — результирующая расчетная, $v = v_s - 2v_e$.

нагрузки разность потенциалов на электродах датчика заметно увеличивается, а после снятия нагрузки — уменьшается. Такое поведение наблюдается в области "высоких" температур ($T > 753$ К). Наклон кривой $\mathcal{E}(t)$, на фоне которого появляется отклик $\Delta\mathcal{E}(t)$, указывает, согласно (6), на медленное выделение кислорода из образца. Такое выделение наблюдается всегда после нескольких циклов воздействия нагрузки. Напомним, что отклик датчика на приложение нагрузки к образцу $\Delta\mathcal{E}(t)$ может быть, согласно (7) и (8), представлен также в виде $\Delta p(t)$ либо $\Delta\mu(t)$.

На рис. 3 приведен отклик датчика $\Delta p(t)$, полученный при 788 К. Видно, что приложение нагрузки вызывает уменьшение парциального давления кислорода в газовой фазе, а снятие нагрузки возвращает его к исходному значению. Это означает, что приложение нагрузки к образцу, действительно, приводит к поглощению кислорода образцом. Видно также, что после приложения и после снятия нагрузки система релаксирует к новому равновесию примерно за 20 min. Сплошной кривой на рисунке показана зависимость, аппроксимированная экспонентой. Ее постоянная времени составляет 3.5 min, что характерно для установления равновесия между образцом YBCO и газовой фазой.

Измеряя равновесные значения $\Delta\mu$ при одном давлении и разных температурах и используя связь между T и x [4], мы получили зависимость $\Delta\mu(x)$ и далее на основании (1) определили характеристику материала $v(x) = v_a(x) = \Delta\mu(x)/\Delta\sigma$. Индекс a указывает на принадлежность атому кислорода. Полученная таким образом экспериментальная зависимость $v_a(x)$ приведена на рис. 4 (кривая 1). Она содержит особенность в виде ямы с минимумом в области $x = 0.55$, совпадающей с областью перехода материала из тетрагональной фазы в

ортгоромбическую. В окрестности точки $x = 0.8$ величина v_a резко обращается в нуль. Этот неожиданный факт был тщательно проверен.

3. Обсуждение результатов

В случае простого вещества коэффициент v_a положительный, истолкование его несложно: он совпадает с объемом, приходящимся на один атом. Случай YBCO, когда v_a отрицателен либо равен нулю, требует качественно иной интерпретации.

Для YBCO характерна заметная локализация электронов и дырок на элементах решетки. Это позволяет описать существенные черты кислородного обмена между газовой фазой и образцом с помощью простых квазихимических реакций. При этом важно, какой из элементов решетки является источником электронов, участвующих в образовании ионов кислорода.

В области $0 < x < 0.5$ таким источником являются ионы Cu^{1+} [6]. Кислородный обмен между газовой фазой и образцом можно описать квазихимической реакцией $O + 2Cu^{1+} \rightleftharpoons O^{2-} + 2Cu^{2+}$, которую с учетом $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{1+} - e$ можно представить в виде $O \rightleftharpoons O^{2-} - 2e$. Условие равновесия принимает вид

$$\mu = \mu_i - 2\mu_e. \quad (9)$$

Здесь μ , μ_i и μ_e — химические потенциалы атомов кислорода, ионов кислорода и электронов соответственно. Сопоставление (9) и (1) приводит к выражению $\Delta\mu = v_a\Delta\sigma = v_i\Delta\sigma - 2v_e\Delta\sigma$, которое позволяет записать величину v_a в виде суммы ионного и электронного вкладов

$$v_a = v_i - 2v_e, \quad (10)$$

где v_i и v_e — уменьшение объема образца при удалении из него иона кислорода и электрона соответственно.

Величина v_e может быть представлена как изменение объема элементарной ячейки при изменении валентности иона меди от 1+ до 2+. Изменение объема элементарной ячейки YBCO происходит в основном за счет изменения постоянной решетки c и может быть определено умножением площади основания ячейки a^2 на изменение высоты ячейки Δc , которое равно изменению диаметра иона меди при изменении его валентности от 1+ до 2+. В результате для электронного вклада получим $2v_e = 2a^2\Delta c = 1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ (здесь $a = 3.86 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\Delta c = 0.36 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Рассчитанные значения $2v_e$ практически совпадают с экспериментальными значениями v_a , полученными при $x < 0.5$ (рис. 4). Видно, что знак и величину экспериментальных v_a можно объяснить посредством учета только электронного вклада.

При переходе в область $0.5 < x < 1$ меняется источник электронов, участвующих в образовании ионов кислорода. Ионы меди в слое CuO, достигнув при $x = 0.5$ предельной для YBCO валентности 2+ [6], не могут

больше выполнять эту функцию. Источником электронов становится сама кислородная подсистема. При этом поглощение кислорода образцом сопровождается рождением дырок в соответствии с квазихимической реакцией $O \rightleftharpoons O^{2-} + 2p$, которая приводит к выражению

$$v_a = v_i + 2v_p, \quad (11)$$

где v_p — уменьшение объема образца при исчезновении дырки.

При $x = 0.55$ образец переходит из тетрагональной фазы в ортгоромбическую. Далее мы покажем, что влияние этого перехода в области $0.5 < x < 0.8$ доминирует, а при $x > 0.8$ — отсутствует. При $x > 0.8$ наблюдается $v_a = 0$ (рис. 4). Согласно (11), это может быть только при условии $v_i = v_p = 0$ (альтернативное условие $v_i(x) = -2v_p(x) \neq 0$ для конечного интервала x маловероятно).

”Макроскопические” характеристики материала v_a , v_i , v_e и v_p сопоставим с их ”микроскопическими” аналогами \tilde{v}_a , \tilde{v}_i , \tilde{v}_e и \tilde{v}_p — объемами соответствующих частиц. Согласно закону сохранения энергии, эти величины можно связать выражениями

$$\begin{aligned} v_a\Delta\sigma &= \tilde{v}_a\Delta\sigma_a, & v_i\Delta\sigma &= \tilde{v}_i\Delta\sigma_i, \\ v_e\Delta\sigma &= \tilde{v}_e\Delta\sigma_e, & v_p\Delta\sigma &= \tilde{v}_p\Delta\sigma_p, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\Delta\sigma_a$, $\Delta\sigma_i$, $\Delta\sigma_e$ и $\Delta\sigma_p$ — эффективные локальные нагрузки, действующие непосредственно на атом кислорода, ион кислорода, электрон и дырку. Видно, что величины v_a , v_i , v_e и v_p пропорциональны эффективным локальным нагрузкам.

Равенство нулю v_i и v_p , наблюдаемое при $x > 0.8$, означает, что эффективные локальные нагрузки, действующие на ион кислорода и дырку, равны нулю ($\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_p = 0$). Поскольку уменьшение x сопровождается увеличением объема образца, можно ожидать, что эти локальные нагрузки и, следовательно, величины v_i и v_p остаются близкими к нулю и при $x < 0.8$.

Рассчитанная без учета фазового перехода зависимость $v_a(x)$ приведена на рис. 4 (кривая 2). При ее построении мы приняли $v_i(x) = v_p(x) = 0$. Вблизи точки $x = 0.5$ зависимость аппроксимировалась функцией $v_a(x) = v_0\{\exp[\beta(x - x_0) + 1]\}^{-1}$, где $v_0 = v_a$ при $x < 0.5$, $\beta = 30$. В этом приближении величина v_a в области $0 < x < 0.5$ определяется электронным вкладом, связанным с влиянием нагрузки на перезарядку ионов Cu^{1+} в слое CuO; в области $0.5 < x < 1$ величина v_a обращается в нуль, поскольку эффективные локальные нагрузки на ионах кислорода и дырках равны нулю.

Для объяснения экспериментальной зависимости $v_a(x)$ в области $0.5 < x < 0.8$ учтем влияние фазового перехода. Как известно, этот переход связан со скачком энтропии при переходе атомов кислорода в слое CuO из разупорядоченного состояния в упорядоченное. Обсуждение ”энтропийного” вклада в величину v_a проведем без учета соотношения (11), т.е. пренебрегая дырочным

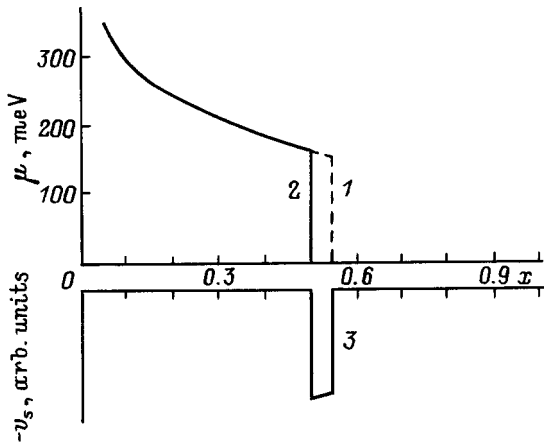


Рис. 5. Расчетные зависимости от содержания кислорода химических потенциалов атомов кислорода (1, 2) и коэффициента v_s (3). 1 — без нагрузки, 2 — под нагрузкой 10^{10} Па.

вкладом. Представим энтропию и химический потенциал атомов кислорода в виде

$$s(x) = n^{-1}k \ln C_N^n, \quad \mu(x) = Ts(x) \quad (13)$$

для разупорядоченного состояния при $x < x_0$ и в виде

$$s(x) = \mu(x) = 0 \quad (14)$$

для упорядоченного состояния при $x > x_0$. Здесь $x_0 = 0.55$ — точка фазового перехода, $s = S/n$ — энтропия, приходящаяся на одну частицу, $n = 0.5Nx$ — число частиц, N — число мест, на которых эти частицы могут размещаться.

При постоянной температуре энтропийный вклад в приращение химического потенциала, связанное с действием нагрузки, согласно термодинамике, описывается выражением

$$\Delta\mu_s = v_s \Delta\sigma = T \frac{ds}{d\sigma} \Delta\sigma, \quad (15)$$

где $v_s = T ds/d\sigma$ — уменьшение объема образца при переходе атома кислорода из системы упорядоченных в систему разупорядоченных атомов кислорода в слое CuO. Согласно (15), величины $\Delta\mu_s$ и v_s не равны нулю только при условии, что энтропия зависит от нагрузки. В модели, соответствующей выражениям (13) и (14), зависимость энтропии от нагрузки может быть связана с зависимостью от нагрузки числа частиц, числа возможных мест их размещения, а также точки фазового перехода. Если соблюдается условие $V^* \ll V^{\text{eff}}$, то образец можно считать замкнутой системой. Тогда зависимость энтропии от нагрузки может быть связана только с зависимостью от нагрузки точки фазового перехода.

В линейном приближении можно записать

$$x_0(\sigma) = x_0(0) + \alpha\sigma. \quad (16)$$

Из сравнения функции (15) с экспериментальной зависимостью $\Delta\mu(x)$ следует, что $\alpha < 0$.

Зависимости от x химического потенциала атомов кислорода в нагруженном и ненагруженном образце, $\mu(x, \sigma)$ и $\mu(x, 0)$, рассчитанные согласно (13), (14) и (16) при $\alpha\sigma = 5 \cdot 10^{-2}$, приведены на рис. 5 (кривые 1 и 2). Видно, что в точках фазового перехода химический потенциал падает от 160 meV до нуля. Зависимость $v_s(x) = [\mu(x, \sigma) - \mu(x, 0)]/\Delta\sigma$ представлена кривой 3. Она имеет вид ямы, расположенной между точками фазового перехода. Отметим качественное согласие между расчетной и экспериментальной зависимостями.

Введем в рассмотрение "размазанность" фазового перехода. Для этого аппроксимируем зависимость химического потенциала от x и σ функцией

$$\mu(x, \sigma) = \frac{\mu_0}{\exp\{\beta[x - x_0(\sigma)]\} + 1}, \quad (17)$$

где μ_0 — значение химического потенциала в точке фазового перехода, рассчитываемое согласно (13), β — коэффициент, определяющий "размазанность" фазового перехода. Дифференцируя эту функцию по σ , получим

$$\Delta\mu = v_s(x)\Delta\sigma, \quad v_s(x) = \mu_0\alpha\beta \times \exp[\beta(x - x_0)] \{ \exp[\beta(x - x_0)] + 1 \}^{-2}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что функция $v_s(x)$ отрицательна и имеет вид ямы глубиной $v_0 = 0.25\mu_0\alpha\beta$ и шириной $\Delta x = 3.5/\beta$. Функция $v_s(x)$, рассчитанная для экспериментальных значений $v_0 = 1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ и $x = 0.1$, изображена на рис. 4 (кривая 3). Приведенный расчет позволяет объяснить еще одну деталь экспериментальной зависимости — яму в окрестности фазового перехода.

Рассмотрим экспериментальную зависимость в интервале между точкой фазового перехода x_0 и точкой $x = 0.8$, после которой величина v_s резко обращается в нуль. Предположим, что при $x_0 < x < 0.8$ образец находится в состоянии разделения фаз [7], в котором сосуществуют фазы с разупорядоченным и упорядоченным состояниями атомов кислорода. В этом случае по

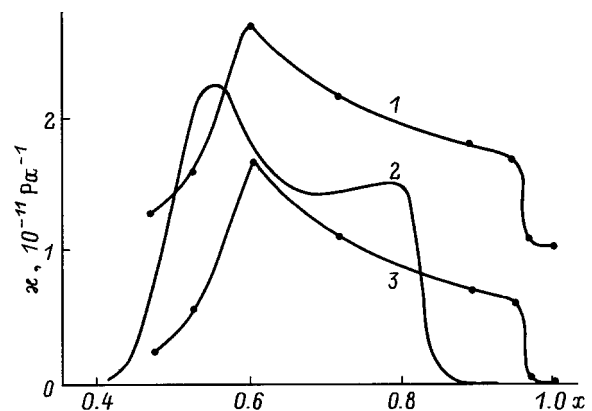


Рис. 6. Зависимость сжимаемости от содержания кислорода в YBCO. 1 — экспериментальная [8], 2 — расчетная, связанная с переходом порядок-беспорядок, 3 — вклад перехода порядок-беспорядок, выделенный нами из экспериментальной зависимости [8].

достижении точки фазового перехода $x_0 = 0.55$ в "упорядоченную" фазу перейдут не все атомы кислорода, а только некоторая их часть. С увеличением x объем этой фазы будет расти до тех пор, пока все атомы не перейдут в упорядоченное состояние. При этом каждое значение x в интервале $x_0 < x < 0.8$ можно рассматривать как точку фазового перехода.

Для простоты непрерывный ряд фазовых переходов представим тремя фазовыми переходами так, чтобы при $x = 0.55$ в упорядоченное состояние перешло 60% атомов кислорода, а при $x = 0.68$ и 0.8 — остальные (соответственно 70 и 100% от оставшегося числа неупорядоченных атомов). Вклад каждого перехода в величину v_s был вычислен с помощью (18) при $\alpha = 9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, $\beta = 30$ и значениях $\mu_0 = 72, 47$ и 41 meV , равных скачку химического потенциала кислорода в точках фазовых переходов $x_0 = 0.55, 0.68$ и 0.8 . Сумма этих вкладов, а также результирующая зависимость, включающая электронный вклад, приведены на рис. 4 (кривые 4 и 5 соответственно). Сравнение модельной зависимости с экспериментальной показывает, что характер экспериментальной зависимости в области $x_0 < x < 0.8$ может быть объяснен сосуществованием фаз. Относительно резкое изменение экспериментальной зависимости при $x = 0.8$ свидетельствует о меньшей "размазанности" фазового перехода при этих значениях x . Важным результатом произведенной подгонки является оценка коэффициента α , который мы используем при вычислении сжимаемости образца.

Приложение нагрузки к образцу с таким фазовым переходом должно приводить к уменьшению его объема, даже если считать элементы решетки абсолютно твердыми. Изменение объема образца при воздействии нагрузки определяется выражением $\Delta V = \alpha \sigma \mathcal{N} v_s$, где $\alpha \sigma$ — число атомов кислорода элементарной ячейки, перешедших, согласно (16), в разупорядоченную фазу под действием нагрузки σ , \mathcal{N} — число элементарных ячеек в образце. Следовательно, сжимаемость, связанная с этим фазовым переходом (равная деформации при единичной нагрузке), определяется выражением

$$\kappa_s = \alpha \frac{v_s}{v_{\text{cell}}}, \quad (19)$$

где v_{cell} — объем элементарной ячейки.

Сжимаемость YBCO при разных значениях x была исследована с помощью рентгеновского метода авторами [8]. Согласно [8], зависимость $\kappa(x)$ характеризуется пиком в точке фазового перехода и быстрым спаданием при $x > 0.95$. Эта зависимость, дополненная точкой, полученной авторами [9] при $x = 1$, приведена на рис. 6 (кривая 1). Зависимость $\kappa_s(x)$, рассчитанная согласно (19), представлена на рисунке кривой 2. В расчетах использовалось полученное ранее значение $\alpha = 9 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, а также величина $v_s(x)$, определенная путем вычитания из экспериментальной зависимости $v_a(x)$ электронного вклада $2v_e$ (рис. 4). Между кривыми 1 и 2 имеется одно качественное отличие.

Вблизи $x = 1$ рассчитанная функция обращается в нуль, в то время как экспериментальная спадает до значений $\kappa = \kappa_0 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Допустим, что сжимаемость образца можно представить суммой $\kappa = \kappa_s + \kappa_0$, где κ_0 — "обычная" сжимаемость, не связанная с фазовым переходом. Предположим для простоты, что κ_0 не зависит от x . Тогда, вычитая κ_0 из экспериментальной величины $\kappa(x)$, можно выделить вклад фазового перехода в сжимаемость $\kappa(x)$. На рисунке он показан кривой 3.

Авторы [8] измеряли значения сжимаемости при комнатной температуре, а в нашем расчете использованы значения v_a , полученные *in situ* при температурах прокаливания образца. Поэтому не удивительно, что кривые 2 и 3 различаются положением пика сжимаемости и точки обращения сжимаемости в нуль. Однако качественное подобие кривых и хорошее для данной ситуации количественное согласие свидетельствуют о правильности интерпретации.

Итак, резкое увеличение сжимаемости при переходе в интервал $x_0 < x < 0.95$ является следствием сосуществования фаз с разупорядоченным и упорядоченным состояниями атомов кислорода; нагрузка сдвигает точку равновесия между этими фазами в сторону увеличения доли "разупорядоченной" фазы, чем обеспечивается дополнительное уменьшение объема образца. В однородных фазах, как "разупорядоченной" (при $x < x_0$), так и "упорядоченной" (при $x > 0.95$), такой "энтропийный" вклад в сжимаемость отсутствует.

Авторы благодарят М.С. Бреслера за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] D.W. Murphy, S.A. Sunshine, P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, R.J. Cava, B. Batlog, R.B. van Dover, L.F. Schneemeyer, S.M. Lahurak. ACS symposium. Ser. 351. Chemistry of High-Temperature Superconductors (1987). P. 181–191.
- [2] В.П. Обросов, В.Д. Кошкарров. Электрохимия **12**, 4, 679 (1976).
- [3] Ю.М. Гербштейн, Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский. ФТТ **25**, 12, 3559 (1983).
- [4] Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi, T. Yoshitake, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, M. Yonezawa. Jap. J. Appl. Phys. **26**, 11, 1888 (1987).
- [5] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). С. 312.
- [6] N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, Z.X. Zhao. Phys. Rev. **B39**, 10A, 6619 (1989).
- [7] Phase Separation in Cuprate Superconductors / Ed. E. Sigmund, K.A. Müller. Proc. of the second Int. Workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors". Cottbus, Germany (September 4–10 1993).
- [8] Н.Н. Сирота, К.Ж. Жамбайбеков. СФХТ **7**, 2, 285 (1994).
- [9] J.E. Blendell, C.K. Chiang, D.C. Cranmer, S.W. Freiman, E.R. Fuller, Jr.E. Drescher-Krasika, Ward L. Johnson, H.M. Ledbetter, L.H. Bennett, L.J. Swartzendruber, R.B. Marinenko, R.L. Myklebust, D.S. Bright, D.E. Newbury. ACS symposium. Ser. 351. Chemistry of High-Temperature Superconductors (1987). P. 240–260.