

Бароэдс O^{2-} -проводящей ячейки: связь с фазовыми превращениями и другими изменениями решетки оксидов типа $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

© Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко

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

E-mail: Gerbshtein@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 марта 2008 г.)

Обсуждается механизм формирования бароэдс, возникающей в твердотельной O^{2-} -проводящей ячейке $O_2, Pt|ZrO_2|Pt, O_2, YBCO$ вследствие давления нагрузки на образец $YBCO$. Показано, что бароэдс складывается из электронной и ионной бароэлектрических контактных разностей потенциалов. Бароэлектрические контактные разности потенциалов определяются работой нагрузки при элементарном акте упорядочения или ином элементарном процессе, который происходит при поглощении образцом одного атома кислорода. Обнаружены эффекты, связанные с упорядочением атомов кислорода под действием нагрузки, в том числе баропоглощение кислорода, повышенная деформация, изменение параметра порядка.

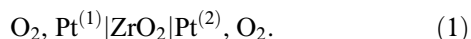
PACS: 81.15.Pq, 81.16.Ta, 82.37.Gk

1. Введение

В работе [1] была рассмотрена бароэдс твердотельной Ag^+ -проводящей ячейки $Ag|Ag_4RbI_5|Ag$, обусловленная давлением нагрузки на один из электродов. Формирование бароэдс связано с переносом серебра с нагруженного электрода на ненагруженный. Величина бароэдс определяется работой, которую производит нагрузка при переносе одного атома серебра.

В настоящей работе рассматривается бароэдс твердотельной O^{2-} -проводящей ячейки $O_2, Pt^{(1)}|ZrO_2|Pt^{(2)}, O_2, YBa_2Cu_3O_{6+x}$, обусловленная давлением нагрузки на образец $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($YBCO$). В этом случае формирование бароэдс связано с переносом кислорода, растворенного в электроде $Pt^{(1)}$, в образец $YBCO$. Величина бароэдс определяется работой, которую производит нагрузка при переносе одного атома кислорода. Если при переносе атомов кислорода (изменении стехиометрии) в образце происходит некоторый макроскопический процесс, например упорядочение, то результатом переноса одного атома является соответствующий элементарный процесс. Элементарным процессом может быть, например, переворот спина, изменение валентности иона, элементарный акт упорядочения. Каждому элементарному процессу отвечает элементарное изменение объема, элементарная работа нагрузки и соответствующее значение бароэдс. Далее рассмотрены элементарные процессы, которые вносят наибольший вклад в бароэдс, а именно изменение валентности двух ионов меди в случае тетрагональной фазы и элементарный акт упорядочения атомов кислорода в случае орторомбической фазы.

Преобразование работы нагрузки в разность электрических потенциалов производится в устройстве, основой которого является твердотельная O^{2-} -проводящая ячейка



Это снабженная платиновыми электродами O^{2-} -проводящая перегородка, разделяющая газовые среды с парциальными давлениями кислорода $p^{(1)}$ и $p^{(2)}$. Устройство работает при температурах выше $400^\circ C$, достаточных для того, чтобы равновесие в обеих системах газ-электрод устанавливалось в течение нескольких минут. По достижении равновесия эдс определяется формулой Нернста

$$\mathcal{E} = \frac{\mu^{(2)} - \mu^{(1)}}{q} = \frac{kT}{2q} \ln \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}. \quad (2)$$

Здесь q — заряд иона кислорода, $\mu^{(j)}$ — атомкислородный химический потенциал j -го электрода и газа над электродом.

Твердотельная O^{2-} -проводящая ячейка нашла много применений, в частности для термодинамических исследований, измерения парциального давления кислорода, в качестве топливных элементов [2], а также для выращивания кристаллов [3].

Настоящая работа имеет целью дальнейшее развитие представлений о механизме формирования бароэдс и связи бароэдс со свойствами материала нагружаемого тела.

2. Бароэдс кислородпроводящей ячейки $O_2, Pt^{(1)}|ZrO_2|Pt^{(2)}, O_2, YBa_2Cu_3O_{6+x}$

Ячейка схематически изображена на рис. 1. К образцу можно прикладывать нагрузку, которая оказывает на него одноосное давление ΔP^* , можно также следить за пластической деформацией образца, если давление нагрузки превышает предел упругости. Образец не соприкасается с деталями измерительной ячейки, и нагрузка, прикладываемая к образцу, непосредственно на ячейку не действует. В отсутствие образца (когда керамический шток передает давление нагрузки на дно

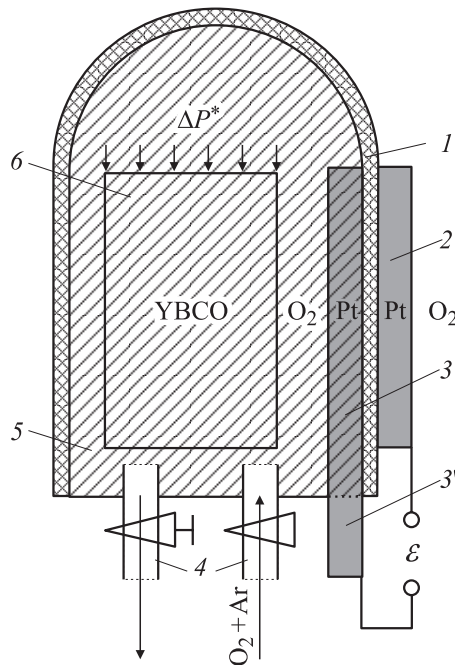


Рис. 1. Схема измерительной ячейки. 1 — камера из O^{2-} -проводящей ZrO_2 , 2 — и 3, 3' — электроды, 4 — вентили, 5 — кислородсодержащий газ, 6 — керамический образец.

керамического держателя) изменения давления в камере не наблюдается. Штриховкой выделена система образец–газ–электрод 3. Условием равновесия системы является равенство атомкислородных химических потенциалов образца, газа и электрода. В результате воздействия нагрузки состояние системы изменяется. Получают приращения атомкислородный химический потенциал системы, парциальное давление кислорода в газе, параметр порядка образца, объем образца и другие параметры. Приращения параметров под действием нагрузки будем называть эффектами нагрузки. При закрытых вентиллях суммарное содержание кислорода в газе и электроде много меньше, чем в образце. Поэтому приращение атомкислородного химического потенциала системы практически совпадает с приращением химического потенциала замкнутого образца

$$\Delta\mu = v\Delta P. \quad (3)$$

Здесь $\Delta P = \Delta P^*/3$ — приращение всестороннего давления, эквивалентное приращению одноосного давления ΔP^* , $v = \partial V/\partial N$ — объем образца, приходящийся на один атом кислорода.

В нашем случае, когда материалом образца является сложное вещество, вычислить коэффициент v как объем, приходящийся на атом, практически невозможно. Учтем, однако, что свободная энергия превращается в работу [4] (этому соответствует превращение свободной энергии $\Delta\mu = v\Delta P$ в работу нагрузки). Тогда коэффициент v можно рассматривать как изменение объема образца при добавлении одного атома и оценивать его, используя

представление о радиусах атомов и ионов, а также измерять, применяя выражение $v = \Delta V/\Delta N$. Коэффициент v , который можно рассматривать и как объем образца, приходящийся на атом, и как изменение объема при добавлении атома, будем называть атомным объемом (АО) материала. В отличие от объема атома, всегда положительного, АО может быть и положительным, и отрицательным.

Подставим (3) в (2) и получим бароэдс в следующем виде:

$$\mathcal{E} = v\Delta P/q. \quad (4)$$

Выражение (4) выводится из закона сохранения энергии $q\mathcal{E} = v\Delta P$. Такой подход не требует обращения к механизму формирования бароэдс. В работе [1] мы описали механизм формирования бароэдс серебропроводящей ячейки. Оказалось, что бароэдс складывается из ионной и электронной бароэлектрических контактных разностей потенциалов. Подобным образом можно показать, что бароэдс кислородпроводящей ячейки, приведенной на рис. 1, также складывается из ионной и электронной бароэлектрических контактных разностей потенциалов. Возникают они на границах 1, 3 и 3, 3' и отвечают следующим выражениям:

$$\Delta\varphi_i^{(1,3)}(P) = v_i\Delta P/q, \quad \Delta\varphi_e^{(3,3')}(P) = -2v_e\Delta P/2e. \quad (5)$$

Здесь v_i и v_e — изменение объема образца при удалении одного иона и одного электрона. Обратим внимание на то, что в отличие от серебропроводящей ячейки нагрузка воздействует на электрод 3 опосредованно.

Величина ионной бароэлектрической контактной разности потенциалов определяется работой, которую нагрузка, приложенная к образцу, производит при переносе одного иона кислорода через границу 1, 3; величина электронной бароэлектрической контактной разности потенциалов определяется работой, которую нагрузка, приложенная к образцу, производит при переносе двух электронов через границу 3, 3'. Суммирование контактных разностей потенциалов приводит к тому же выражению, которое вытекает из закона сохранения энергии. Это подтверждает правильность предложенного механизма формирования бароэдс кислородпроводящей ячейки.

3. Бароэдс и эффекты нагрузки

Согласно выражению (4), измеряя бароэдс, можно измерять АО. АО контролирует эффекты нагрузки, связанные с изменением числа частиц. Учитывая (2)–(4), полагая $\Delta p \ll p$ и принимая во внимание то, что $p = nkT$ (где n — концентрация молекул кислорода в газе под образцом), нетрудно показать, что бароэдс связана точными соотношениями не только с $\Delta\mu$ и v , но и с приращением давления кислорода над образцом Δp

и числа атомов кислорода в образце ΔN

$$\begin{aligned} \varepsilon &= v\Delta P/q = \Delta\mu/q \approx 0.5kT\Delta p/pq \\ &= 0.5kT\Delta N/Nq. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $N = xN_{\text{cell}}$ — число „слабосвязанных“ атомов кислорода в образце (N_{cell} — число элементарных ячеек). Поэтому посредством измерения бароэдс можно измерять не только АО v , но и приращение химического потенциала $\Delta\mu$, приращение парциального давления кислорода Δp , а также число поглощенных образцом атомов кислорода ΔN . Далее мы покажем, что барохимическая деформация и сжимаемость также связаны с бароэдс точными соотношениями и могут быть измерены посредством измерения бароэдс.

4. Эксперимент

4.1. Баропоглощение и барохимическая деформация. П посредством измерения бароэдс исследовано влияние нагрузки на оксиды типа YBCO. На рис. 2, *a* показано приращение давления кислорода над нагружаемым образцом $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (PBCO) (стрелки указывают момент приложения и момент снятия нагрузки). Видно, что после приложения нагрузки давление кислорода уменьшается и через 10–15 min достигает нового равновесного значения. Уменьшение давления свидетельствует о том, что нагружаемый образец не выделяет, а поглощает кислород. Назовем этот эффект баропоглощением. Баропоглощению отвечают уменьшение объема образца при увеличении содержания кислорода и соответственно отрицательный АО. Из рис. 2, *b* видно, что образец YBCO, имеющий подобную структуру, также поглощает кислород под действием нагрузки. На рис. 2, *c* приведен пример „обычного“ поведения — образец $\text{PbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (PbBaCO), имеющий другую структуру, выделяет кислород под действием нагрузки.

Зная приращение давления кислорода над образцом Δp и объем газа над образцом V_{gas} , нетрудно определить приращение числа атомов кислорода в образце $\Delta N = -2V_{\text{gas}}\Delta p/kT$, а также уменьшение объема $\Delta V = v\Delta N$. Относительное уменьшение объема, обусловленное изменением числа атомов под действием нагрузки, будем называть барохимической деформацией $\varepsilon_{\text{chem}} = \Delta V/V$. Отметим, что барохимическая деформация и сжимаемость пропорциональны АО

$$\varepsilon_{\text{chem}} = v\Delta N/V, \quad \chi_{\text{chem}} = v\Delta N/(\Delta PV). \quad (7)$$

4.2. АО и тетра-орто-превращение. Измерены зависимости АО от x . Величину x задавали *in situ*, устанавливая соответствующие значения температуры и парциального давления кислорода. Результаты, полученные на образцах PBCO и YBCO, приведены на рис. 3, *a* и *b* (сплошные кривые 1). Видно, что АО принимает

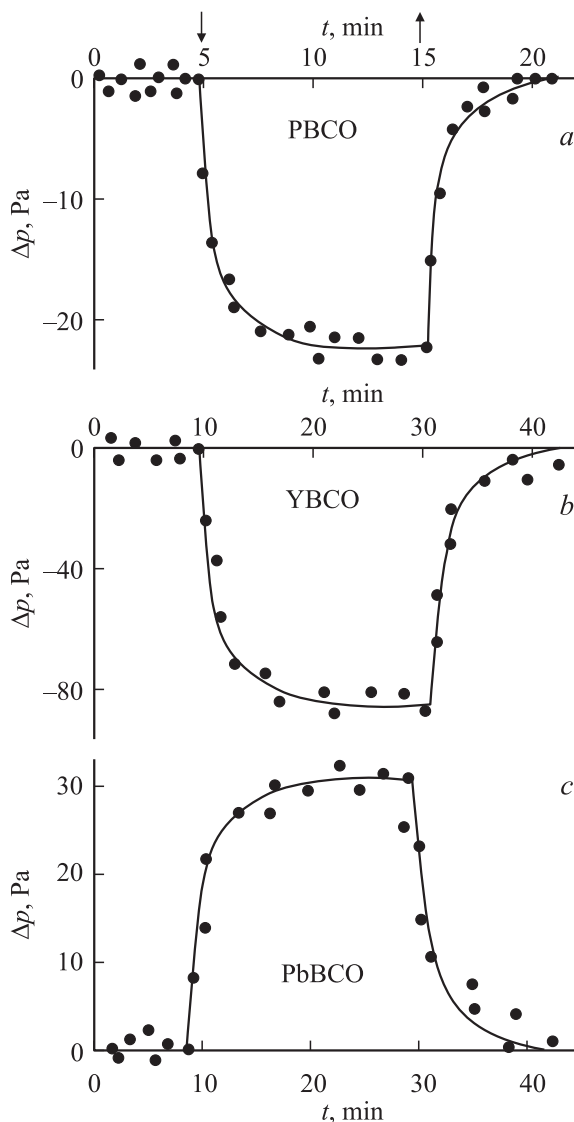


Рис. 2. Давление кислорода над образцом в зависимости от времени после воздействия нагрузки. *a* — PBCO, *b* — YBCO, *c* — PbBCO. ↓ — приложение нагрузки, ↑ — снятие нагрузки.

отрицательные либо нулевые значения. В окрестности точки фазового перехода x_1 наблюдаются особенности АО: в случае PBCO — скачок, в случае YBCO — пик. Эти особенности связаны с переходом материала из тетрагональной фазы в орторомбическую. Пик АО YBCO при повторных измерениях уменьшается и в конце концов исчезает. В окрестности x_2 АО PBCO и АО YBCO скачком обращаются в нуль. Далее покажем, что пик АО YBCO имеется в случае $x_1 < 0.5$ и отсутствует в случае $x_1 \geq 0.5$, а скачок АО в окрестности x_2 связан с переходом YBCO из „промежуточного“ состояния (родственного сосуществованию фаз) в обычное однофазное состояние. Такой же вид, как $v(x)$, имеют, согласно (6) и (7), $\Delta\mu(x)$, $\Delta p(x)$, $\Delta N(x)$, $\varepsilon_{\text{chem}}(x)$ и $\chi_{\text{chem}}(x)$. Сплошная кривая 1 на рис. 3, *c* — это построенная по результатам работы [5] зависимость сжимаемости YBCO от x . Видно,

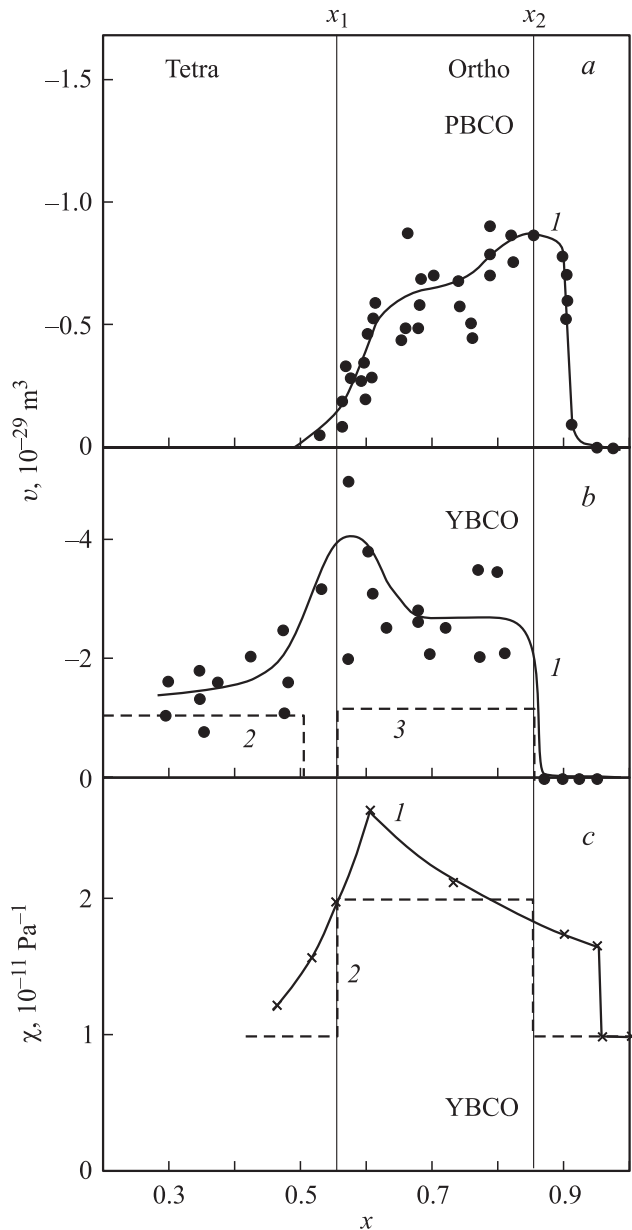


Рис. 3. Атомный объем RBCO (a), YBCO (b) и сжимаемость YBCO (c) в зависимости от x . Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет.

что атомный объем YBCO и сжимаемость YBCO имеют общие черты. АО и барохимическая сжимаемость, согласно (7), должны быть подобными. Отсюда следует, что сжимаемость, приведенная на рис. 3, c, содержит барохимическую компоненту.

4.3. АО и параметры решетки. Зависимости АО от x можно получить иным способом, связав АО с объемом элементарной ячейки V_{cell}

$$v = \partial V / \partial N = \partial V_{cell} / \partial x \quad (8)$$

и вычисляя $V_{cell}(x)$ по результатам рентгеновских измерений [6,7]. Такой способ менее точен, однако он

позволяет подтвердить, что АО RBCO и YBCO является отрицательным либо нулевым, а также то, что в окрестности фазового перехода может быть скачок либо пик АО.

5. Интерпретация

Нам предстоит связать АО и соответственно бароэдс с фазовыми превращениями и другими изменениями кристаллической решетки, происходящими при изменении x . Сосредоточим внимание на YBCO, по поводу которого имеется больше информации.

Элементарная ячейка YBCO показана на рис. 4. Ее можно представить в виде стопы слоев $0.5CuO_x$, BaO, CuO_2 , Y, CuO_2 , BaO, $0.5CuO_x$. Величина x изменяется от 0 до 1. Число атомов кислорода, поглощенных образцом, изменяется при этом от 0 до N_{cell} . По мере увеличения x YBCO претерпевает ряд фазовых превращений: антиферромагнитная фаза переходит в парамагнитную, тетрагональная разупорядоченная диэлектрическая фаза переходит в орторомбическую упорядоченную металлическую фазу. Под действием нагрузки каждая фаза поглощает атомы кислорода и претерпевает изменение объема. Особое значение имеет изменение объема, отвечающее поглощению одного атома, т.е. АО, который и определяет величину бароэдс.

5.1. Модель АО тетрагональной фазы. Тетрагональный YBCO — это ионный диэлектрик со структурой перовскита. Согласно [8], к таким материалам применимо представление о радиусах ионов и формальной валентности. Покажем, что в случае тетраго-

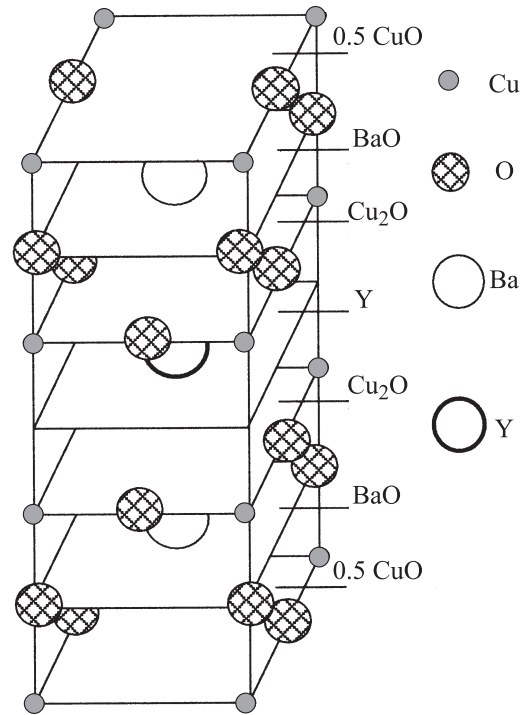


Рис. 4. Элементарная ячейка YBCO.

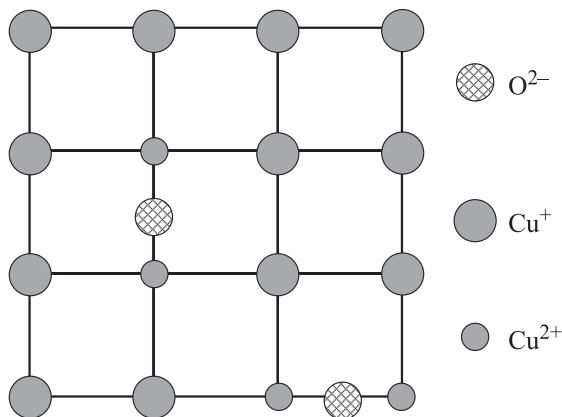
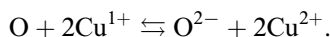


Рис. 5. Слой CuO_x тетрагонального YBCO (связь ионная).

нального YBCO величина АО определяется изменением валентности двух ионов меди.

Слой CuO_x состоит из ионов меди в узлах квадратной решетки и ионов кислорода, случайным образом размещенных по междоузлиям (рис. 5). Атом кислорода, поглощенный образцом, занимает междоузлие в слое CuO_x . Здесь он превращается в ион O^{2-} , отбирая по электрону у двух соседних одновалентных ионов меди. Ионы меди становятся двухвалентными, их радиусы уменьшаются. Обратим внимание на то, что при поглощении атома кислорода в слое CuO_x происходят два элементарных процесса: появление иона кислорода и изменение валентности двух ионов меди.

Кислородный обмен между газом и образцом можно описать квазихимической реакцией



Соответствующее условие равновесия имеет вид

$$\mu + 2\mu_{\text{Cu}^{1+}} = \mu_{\text{O}^{2-}} + 2\mu_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (9)$$

Здесь μ — атомкислородный химический потенциал, $\mu_{\text{Cu}^{1+}}$, $\mu_{\text{Cu}^{2+}}$, $\mu_{\text{O}^{2-}}$ — ионные химические потенциалы. Если принять во внимание квазихимическую реакцию $\text{Cu}^{1+} - e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, то условие равновесия (9) можно переписать следующим образом:

$$\mu = \mu_{\text{O}^{2-}} - 2\mu_e. \quad (10)$$

Здесь $\mu_e = \mu_{\text{Cu}^{1+}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}$ — электронный химический потенциал, или уровень Ферми. При нагружении образца атомкислородный химический потенциал получает приращение. Оно отвечает выражению

$$\Delta\mu = v\Delta P = v_{\text{O}^{2-}}\Delta P - 2v_e\Delta P,$$

в котором $v_{\text{O}^{2-}}$ и $2v_e$ — элементарные изменения объема образца при появлении иона O^{2-} и при изменении валентности двух ионов меди от +1 до +2.

Согласно такой модели, уменьшение объема образца, наблюдаемое при поглощении атома кислорода, обусловлено уменьшением радиуса двух ионов меди. Ионы

кислорода занимают полости большого размера и не препятствуют уменьшению объема. Следовательно,

$$v_{\text{O}^{2-}} = 0, \quad v_e = a^2 2\delta R \approx 4 \text{ \AA}^3$$

(a^2 — площадь основания элементарной ячейки, δR — изменение радиуса иона меди при изменении валентности от +1 до +2). В соответствии с этим зависимость атомкислородного химического потенциала от давления нагрузки принимает вид

$$\mu(P) = \mu(0) - 4a^2\delta RP.$$

Теперь можно получить выражения для АО тетрагонального YBCO и бароэда O^{2-} -проводящей ячейки с тетрагональным YBCO

$$v = \partial\mu/\partial P = -4a^2\delta R \approx -8 \text{ \AA}^3, \quad \mathcal{E} = (-4a^2\delta R/q)\Delta P, \quad (11)$$

а также описать эффекты, возникающие в тетрагональном YBCO под действием нагрузки: приращение атомкислородного химического потенциала

$$\Delta\mu = -4a^2\delta R\Delta P; \quad (12)$$

приращение уровня Ферми

$$\Delta E_F = \Delta\mu_e = 2a^2\delta R\Delta P; \quad (13)$$

барохимическую объемную деформацию и сжимаемость

$$\varepsilon_{\text{chem}} = -4a^2\delta R\Delta N/V, \quad \chi_{\text{chem}} = -4a^2\delta R\Delta N/(\Delta PV). \quad (14)$$

АО, рассчитанный по этим формулам, приведен на рис. 3, b (кривая 2). Видно, что рассчитанный АО совпадает с измеренным АО с точностью 10–20%, т.е. выражения (11)–(14) позволяют оценивать АО и эффекты нагрузки, связанные с изменением валентности ионов меди.

При достижении $x = 0.5$ все одновалентные ионы меди становятся двухвалентными, уменьшение объема за счет изменения радиуса ионов меди оказывается невозможным. Описанный механизм формирования АО исчерпывает себя.

5.2. Модель АО орторомбической фазы. При переходе в орторомбическую фазу происходит упорядочение атомов кислорода и формирование металлической химической связи [8]. Рассмотрим случай, когда фазовый переход происходит при $x = 0.5$. Покажем, что величина АО орторомбического YBCO связана с элементарным актом упорядочения. Переход в упорядоченное состояние естественно описывать с помощью модели Изинга [9]. В процессе упорядочения (рис. 6) атомы кислорода, принадлежащие слою CuO_x , покидают α -подрешетку (междоузлия на горизонтальных линиях) и располагаются в β -подрешетке (в междоузлиях на вертикальных линиях); часть атомов образует пары ближайших соседей (такие атомы соединены штриховыми линиями).

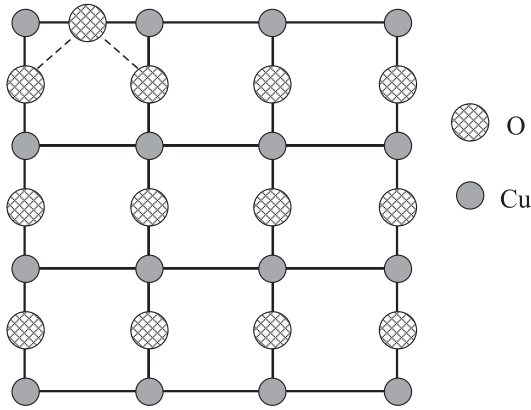


Рис. 6. Слой CuO_x орторомбического YBCO (связь металлическая).

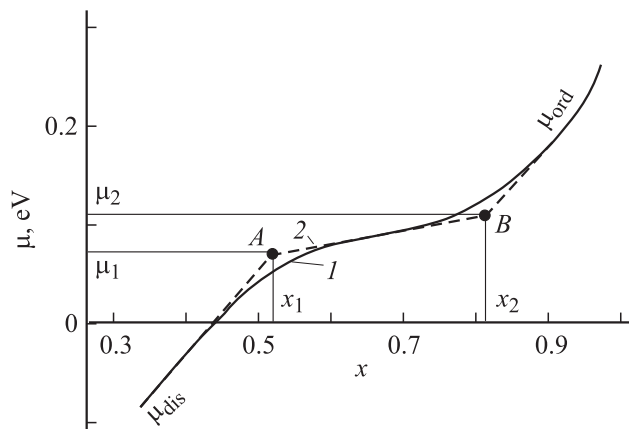


Рис. 7. Атомкислородный химический потенциал в зависимости от x . 1 — аппроксимация с помощью модели Изинга, 2 — линейная аппроксимация области (x_1, x_2) .

Для размещения атомов имеется множество вариантов, или так называемых конфигураций. Ограничиваясь взаимодействием ближайших соседей, энергию i -й конфигурации записывают следующим образом:

$$E_i = N_i^{(aa)} u.$$

Здесь $N_i^{(aa)}$ — число пар ближайших соседей, u — взаимодействие (энергия взаимодействия) ближайших соседей.

Авторы работы [10], используя квазихимическую модель Изинга, описали результаты рентгеноструктурных исследований образца YBCO, который обменивается кислородом с газовой фазой [7]. Они нашли, что энергия взаимодействия ближайших соседей составляет 0.211 eV, а также определили температурные зависимости величины x и параметров ближнего и дальнего порядка. Кроме того, они определили атомкислородный химический потенциал в зависимости от x .

Зависимость химического потенциала от x и от нагрузки запишем в виде

$$\mu(x, P) = \mu(x, 0) + vP.$$

Зависимость химического потенциала от x при нулевой нагрузке $\mu(x, 0)$ мы построили, используя результаты работы [10] (кривая 1 на рис. 7). При малых x она описывает химический потенциал в разупорядоченной фазе μ_{dis} , при больших x — химический потенциал в упорядоченной фазе μ_{ord} . Пологий участок в интервале (x_1, x_2) описывает химический потенциал в промежуточном состоянии. Повышенные значения сжимаемости и АО мы обнаружили именно в этом интервале.

5.3. Промежуточное состояние и сосуществование фаз. Состояние YBCO, отвечающее сосуществованию фаз, и промежуточное состояние являются следствием одного и того же взаимодействия ($u = 0.211 \text{ eV} \approx 2300 \text{ K}$). Сосуществование фаз отвечает фазовому переходу первого рода и возникает при относительно низкой температуре ($T \ll 2300 \text{ K}$). При повышении температуры сосуществование фаз преобразуется в промежуточное состояние, которое представляет собой однородное состояние со следами этих фаз в виде сильных флуктуаций плотности атомов кислорода. Такое состояние отвечает фазовому переходу второго рода. В качестве модели промежуточного состояния представим сосуществование фаз с движущимися межфазными границами. При этом нагрузка, как и при обычном разделении фаз, должна увеличивать долю фазы с меньшим удельным объемом, т.е. долю упорядоченной фазы. Обратимся к рис. 7 и аппроксимируем пологий участок $\mu(x)$ прямой AB , после чего влияние нагрузки на химический потенциал решеточного газа опишем феноменологически, используя координаты точек A и B и соответствующие значения объема элементарной ячейки — $x_1, \mu_1, x_2, \mu_2, V_1, V_2$. С помощью „правила рычага“ представим долю упорядоченной фазы η (т.е. параметр дальнего порядка), химический потенциал, а также объем элементарной ячейки в зависимости от x и от нагрузки следующим образом:

$$\eta(x, P) = [x - (x_1 - \alpha P)] / (x_2 - x_1),$$

$$\mu(x, P) = \eta(x, P)\mu_2 + [1 - \eta(x, P)]\mu_1,$$

$$V_{cell}(x, P) = \eta(x, P)V_2 + [1 - \eta(x, P)]V_1. \quad (15)$$

Здесь α — смещение точки фазового перехода x_1 при единичном давлении.

Располагая этими зависимостями, можно получить выражения для кислородного АО орторомбического YBCO и соответственно для бароэдс O^{2-} -проводящей ячейки с орторомбическим YBCO

$$v = v_{orth} = \partial V_{cell} / \partial x$$

$$= (V_2 - V_1) / (x_2 - x_1) \approx -10 \text{ \AA}^3, \quad (16)$$

$$\mathcal{E} = [(V_2 - V_1) / (x_2 - x_1)] / q\Delta P, \quad (17)$$

а также описать эффекты, возникающие в орторомбическом YBCO под действием нагрузки: приращение химического потенциала атомов кислорода

$$\Delta\mu = [(V_2 - V_1)/(x_2 - x_1)]\Delta P, \quad (18)$$

смещение точки фазового перехода

$$\Delta x_1 = \alpha\Delta P, \quad \alpha = (V_2 - V_1)/(\mu_2 - \mu_1), \quad (19)$$

приращение параметра дальнего порядка (бароупорядочение)

$$\Delta\eta = (V_2 - V_1)/[(x_2 - x_1)(\mu_2 - \mu_1)]\Delta P, \quad (20)$$

приращение числа атомов кислорода (баропоглощение)

$$\Delta N = \Delta P(V_2 - V_1)V/[(\mu_2 - \mu_1)/V_{\text{cell}}], \quad (21)$$

барохимическую объемную деформацию и сжимаемость при постоянном x

$$\varepsilon_x = \chi_x\Delta P, \quad \chi_x = (V_2 - V_1)^2/[(x_2 - x_1)(\mu_2 - \mu_1)V_{\text{cell}}], \quad (22)$$

барохимическую объемную деформацию и сжимаемость при постоянном μ

$$\varepsilon_\mu = \chi_\mu\Delta P, \quad \chi_\mu = \chi_x. \quad (23)$$

АО и сжимаемость, рассчитанные по этим формулам, показаны на рис. 3, *b* и 3, *c* штриховыми линиями 3 и 2 соответственно. Видно, что они по порядку величины совпадают с экспериментальными, а рассчитанные зависимости воспроизводят наиболее существенные черты экспериментальных зависимостей, в частности скачкообразное изменение АО и сжимаемости в точке $x_2 \approx 0.8$. Отсюда следует, что при температурах эксперимента (~ 1000 К) представление о промежуточном состоянии как о сосуществовании фаз с движущимися межфазными границами достаточно хорошо отражает действительность. Отсюда следует также, что выражения (16)–(23) позволяют оценивать АО и эффекты нагрузки, связанные с упорядочением атомов кислорода.

6. Заключение

Рассмотрена бароэдс, возникающая в твердотельной O^{2-} -проводящей ячейке $O_2, Pt|ZrO_2|Pt, O_2, YBCO$ вследствие давления нагрузки на образец YBCO. Величина бароэдс зависит от давления нагрузки и от характеристики YBCO — атомного объема. От АО зависят все эффекты, обусловленные изменением числа атомов кислорода под действием нагрузки, в частности приращение уровня Ферми, баропоглощение и бароупорядочение атомов кислорода, барохимическая деформация.

АО тетрагонального YBCO связан с изменением радиуса ионов меди при изменении валентности. В соответствии с этим бароэдс, баропоглощение кислорода, приращение уровня Ферми, барохимическая деформация

и другие эффекты нагрузки также связаны с изменением радиуса ионов меди. АО тетрагонального YBCO описан с помощью барохимической модели.

АО орторомбического YBCO связан с упорядочением атомов кислорода. Соответственно бароэдс, баропоглощение кислорода, смещение точки фазового перехода, изменение параметра порядка и другие эффекты нагрузки также связаны с упорядочением атомов кислорода. АО орторомбического YBCO описан с помощью модели, основанной на результатах, которые авторы работы [10] получили с помощью квазихимической модели Изинга. Зависимости АО и сжимаемости от x , рассчитанные с помощью этих моделей, воспроизводят существенные черты экспериментальных зависимостей: АО и сжимаемость принимают повышенные значения в промежуточной области (x_1, x_2) и резко уменьшаются при $x = x_2 \approx 0.8$. Согласно предложенной модели, повышенные значения АО и сжимаемости в интервале (x_1, x_2) связаны с тем, что промежуточное состояние, подобно состоянию сосуществования фаз, реагирует на воздействие нагрузки увеличением доли фазы с меньшим удельным объемом; резкое уменьшение АО и сжимаемости при x_2 обусловлено переходом YBCO из промежуточного состояния, сохраняющего следы сосуществования фаз, в обычное однофазное состояние.

Представление об АО позволяет описывать эффекты, наблюдаемые в открытой системе, независимо от типа воздействия. Помимо скачкообразного изменения сжимаемости при $x_2 \approx 0.8$ [5] предложенные модели АО позволили объяснить некоторые результаты рентгеноструктурных исследований YBCO, в частности уменьшение объема при увеличении содержания кислорода x , а также несоответствие наблюдаемых разными авторами особенностей $V_{\text{cell}}(x)$ при фазовом переходе. Действительно, выразив V_{cell} через АО,

$$V_{\text{cell}}(x) = V_{\text{cell}}(0) + \int_0^x v(x) dx,$$

нетрудно видеть, что уменьшение объема при увеличении содержания кислорода обусловлено отрицательным знаком АО. С помощью этого выражения можно также показать, что разночтения по поводу особенностей $V_{\text{cell}}(x)$ при фазовом переходе связаны с положением точки фазового перехода x_1 относительно 0.5. Если фазовый переход наступает при $x_1 < 0.5$, то в интервале ($x_1, 0.5$) наряду с упорядочением атомов кислорода продолжает происходить изменение валентности ионов меди. Это проявляется как увеличение $\partial V_{\text{cell}}/\partial x$. В результате здесь появляется пик АО и соответственно скачок V_{cell} , который наблюдают авторы работы [6]. Если фазовый переход наступает при $x_1 > 0.5$, когда все ионы меди уже изменили валентность, то не должно быть ни пика АО, ни скачка V_{cell} , что и соответствует результатам работы [7].

Список литературы

- [1] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко. ФТГ **49**, 584 (2007).
- [2] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). С. 312.
- [3] V.N. Andreev, N.E. Timoshchenko, F.A. Chudnovsky. J. Cryst. Growth **52**, 772 (1981).
- [4] H. v. Helmholtz. Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (1982). V. 1. P. 825.
- [5] Н.Н. Сирота, К.Ж. Жамбайбеков СФХТ **7**, 285 (1994).
- [6] R.J. Cava, B. Batlogg, K.M. Rabe, E.A. Rietman, P.K. Gallagher, L.W. Rupp, jr. Physica C **156**, 523 (1988).
- [7] I.K. Schuller, D.G. Hinks, M.A. Beno, D.W. Capone, L. Soderholm, J.P. Locquet, Y. Bruynseraede, C.U. Segre, K. Zhang. Solid State Commun **63**, 5, 385 (1987).
- [8] W.E. Pickett. Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
- [9] K. Huang. Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, Inc., N. Y.–London (1963).
- [10] H. Bakker, D.O. Welch, O.W. Lazareth. Solid State Commun. **64**, 2, 237 (1987).