

УДК 537.312.62

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ И РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

А. Б. Шмидт, А. И. Лившиц

В терминах решеточной модели с взаимодействием ближайших соседей в квази-химическом приближении Такаги проанализированы доступные экспериментальные данные кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Отмечена нелинейность концентрационно-температурной зависимости энергии узла решетки.

Как известно, присутствие сверхпроводящей фазы в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ обусловлено упорядоченностью атомов кислорода в определяемой атомами Cu (*I*) базальной плоскости *ab* (см., например, [1]). А именно в сверхпроводящей орторомбической фазе атомы кислорода выстроены в одномерные цепочки Cu—O—Cu вдоль оси *b*. Тетрагональная фаза характеризуется неупорядоченным расположением кислорода на базальной решетке (рис. 1). Возникновение фазового перехода в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ определяется величиной *x*, которая в свою очередь зависит от условий отжига перовскита: давления кислородной атмосферы *P* и температуры *T*. Экспериментальные исследования зависимостей $x=x(P, T)$ проводились в работах [1–6]. Наиболее подробные результаты получены в [2, 5, 6] и частично представлены на рис. 2. Изотермы $x(P)$ [2, 4] имеют меньший наклон и при малых значениях *P* лежат систематически выше соответствующих данных [5, 6]. Возможно, это связано с особенностями двухстадийной технологии получения перовскита (см. таблицу). А именно

Технологические параметры получения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

T, К · Время, ч	Атмосфера	Ссылка
1-я стадия		
1073.2	Воздух	[2]
1200.6	То же	[4]
1253 · (6÷12)	Кислород	[5]
1173 · 4 + 1193 · 12	То же	[6]
2-я стадия		
1223.15	Воздух	[2]
1200.6	Кислород	[4]
>1223.12	То же	[5]
1213 · 14 + 1229 · 16	Кислород (?)	[6]

в [2] (а быть может, и в [4]) недостаточно энергоемкой по сравнению с [5, 6] являлась 1-я стадия, а в [4] — 2-я. Не исключено также влияние состава атмосферы отжига.

Теоретические зависимости $x(P, T)$ могут быть получены на основе решеточных моделей взаимодействия атомов кислорода в базальной плоскости. Если ограничиться взаимодействием ближайших соседей, то простейшие оценки можно получить с помощью приближения Брэгга—

Вильямса [7]. Гораздо более точным, однако, является восходящий к квазиклассическому метод Такаги [8]. Последний предложен для описания нестехиометрии $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в работе [9] и использован авторами [4] для интерпретации собственных экспериментальных данных. В указанном подходе доля заполнения кислородных узлов базальной решетки $c = x/2 = (c_\alpha + c_\beta)/2$, где $c_\beta = c(1+S)$ — доля заполнения подрешетки β , характеризующей орторомбический порядок; $c_\alpha = c(1-S)$; S — параметр дальнего порядка, определяемый из условий минимизации свободной энергии системы [8]

$$\ln \left[\frac{c(1+S) - q}{c(1-S) - q} \right] = \frac{3}{4} \ln \left[\frac{(1+S)(1 - c(1-S))}{(1-S)(1 - c(1+S))} \right], \quad (1)$$

$$V = kT \ln \left[\frac{(c(1+S) - q)(c(1-S) - q)}{q(1 - 2c + q)} \right]. \quad (2)$$

В (1), (2) q — параметр ближнего порядка [8]; V — энергия взаимодействия между двумя соседними атомами кислорода в пренебрежении взаимодействиями $\text{O}-\text{Cu}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}$. Величину V можно определить исходя из соотношения для критических температуры T_0 и степени заполнения c_0 [8]

$$V = kT_0 \ln \left[\frac{4(z/(z-2))^2 c_0(1-c_0)}{1 - (z/(z-2))^2(1-2c_0)^2} \right], \quad (3)$$

где z — число ближайших соседей, равное в рассматриваемом случае

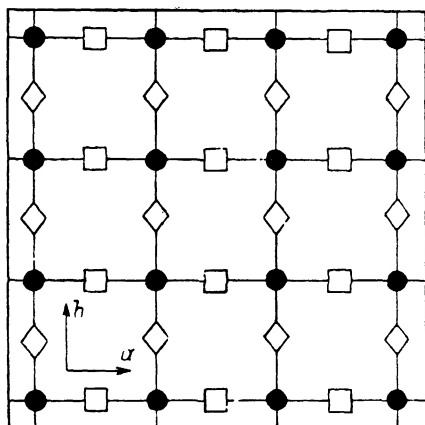


Рис. 1. Схема базальной плоскости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [4].

1 — атомы Cu , 2 — α -узлы атомов O , 3 — β -узлы атомов O .

четырем. Условие баланса химических потенциалов атомов кислорода на и вне решетки

$$\mu[\text{O}] = \frac{1}{2} \mu[\text{O}_2] + W. \quad (4)$$

В приближении Такаги [8]

$$\mu[\text{O}] = kT \ln \left\{ \left[\frac{1 - c(1+S)}{c(1+S)} \right]^3 \left[\frac{c(1+S) - q}{1 - 2c + q} \right]^4 \right\}. \quad (5)$$

Химический потенциал молекул O_2 может быть представлен в виде [4, 10]

$$\mu[\text{O}_2] = kT \ln \left[\frac{P}{Q} (1 - \exp(-\Theta/T)) \right], \quad (6)$$

где $Q = 3.04T^{3.5}$ бар; для O_2 $\Theta = 2230$ К [10]. Отметим, что скобка $(1 - \exp(-\Theta/T))$, характеризующая вклад колебательной энергии O_2 , в [4] ошибочно записана в знаменателе (6). Это, впрочем, мало влияет на численные оценки [4] в рассмотренной области $T \leq 1100$ К. Теплота растворения атома кислорода в (4) $W = \epsilon + E/2$, где ϵ — энергия узла решетки, E — энергия диссоциации O_2 .

Итак, в подходе [9] сначала при известных T_0 и c_0 из (3) определяется V . Затем с помощью подстановки в (4) значений $c = c_0$, $T = T_0$, $P = P_0$, $S_0 = 0$ и q_0 из (2) вычисляется W . В результате задача отыскания $c(P, T)$ сводится к решению трех нелинейных уравнений (1), (2), (4) для неизвестных S , q и c . Эта задача заметно упрощается, если вместо определения зависимости $c(P, T)$ рассматривать функции $P = P(c, T)$.

Тогда при заданных значениях c и T величина P определяется явно из (4).

В [4] в качестве критических использованы следующие значения параметров: $P_0=1$ бар, $T_0=973$ К, $c_0=0.3$. Действительно, в известной литературе [1-6] фазовый переход обнаруживался при $T \leq 973$ К. Однако измерения в указанных работах проводились при давлениях $P \leq \leq 1$ бар. При этом достижимыми оказывались не слишком высокие значения x . Не исключено, следовательно, что при больших P можно обнаружить переход при более высоких значениях c и T . Косвенным обра-

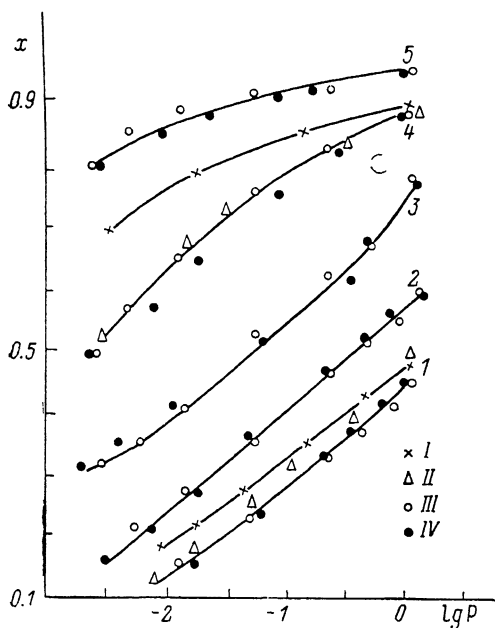


Рис. 2. Зависимость нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ от давления кислорода P . I — [2]; II — [4]; III — [5]; IV — расчеты по модели Такаги (см. текст) для энергии узла $w = W/k = -13\ 660$ К при $T=1073$ К (1), $w = -13\ 100$ К при $T=973$ К (2), $w = -13\ 210 + 2870c$ К при $T=873$ К (3), $w = -13\ 410 + 4880c$ при $T=773$ К (4), $w = -15\ 090 + 9630c$ при $T=663$ К (5).

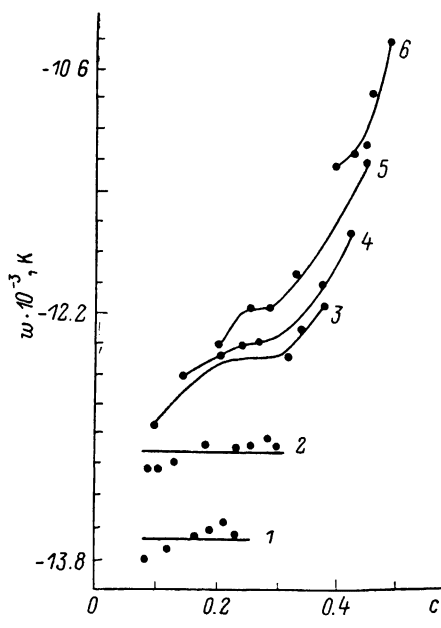


Рис. 3. Зависимость энергии узла $w = W/k$ от степени заполнения решетки c на основе данных [5].

1 — 1073, 2 — 973, 3 — 873, 4 — 823, 5 — 773, 6 — 673 К.

зом это предположение подтверждается эмпирическими зависимостями $x_0(T)$, при которых происходит фазовый переход

$$\lg x \approx -1596/T + 1.409, \quad T \leq 973 \text{ К}, \quad (7)$$

а также $x(T)$, при которых обнаруживается скачок наклона температурной зависимости электрического сопротивления перовскита [5]

$$\lg x \approx -302/T + 0.115. \quad (8)$$

Естественно предположить, что истинное значение x_0 и T_0 лежит на продолжениях (7) и (8) в точке их пересечения: $T=1000$ К, $c_0=0.325$. При этом $V=0.166$ эВ, что близко к значению 0.187 эВ [4].

Другой отмеченной еще в [4] проблемой является то обстоятельство, что полученная указанным выше способом оценка $W=\text{const}$ очень плохо описывает реальные зависимости $P(x, T)$. Для воспроизведения последних авторы [4] предположили, что $W=A+Bc$, и использовали параметры A и B в качестве подгоночных. В частности, по утверждению авторов [4], их экспериментальные данные описываются зависимостью $W=-1.56+0.15c$ эВ или $w=W/k \approx -18\ 100+1740c$ К.

Проведенный нами анализ данных [5] свидетельствует о более сложном характере функции w (рис. 3). Прежде всего очевидна температурная

зависимость $w(T)$. При $T \geq T_0$ концентрационная зависимость $w(T, c)$ выражена очень слабо и не может быть надежно определена на основе доступных экспериментальных данных (в работах [1-6] информация представлена в основном только в графическом, а не табличном виде). Однако приближение $w = w(T)$ достаточно точно определяет изотермы $P(x, T)$ (рис. 2).

При $T < T_0$ концентрационная зависимость $w = w(T, c)$ в целом носит ярко выраженный нелинейный характер (рис. 3). Можно предположить, что у функции $w(T, c)$ в окрестности $c \simeq c_0$ существует плато $w = w(T)$, а при $c > c_0$ концентрационная зависимость имеет по крайней мере квадратичный характер. Тем не менее локальные линейные аппроксимации $w(T, c)$ позволяют описывать изотермы $P(x, T)$ с удовлетворительной точностью (рис. 2).

В заключение отметим, что сам факт концентрационно-температурной зависимости $W(T, c)$ является следствием ограниченности модели ближайших соседей. Более общие выводы может дать рассмотрение моделей с непрерывным межатомным потенциалом взаимодействия.

Следует иметь в виду, однако, что выбор эффективного O — O потенциала с учетом переменной валентности Cu нетривиален [11]. Другой проблемой является формализм описания решеточных систем с дальнедействующим взаимодействием [12]. Более подробному обсуждению этих вопросов будет посвящено следующее сообщение.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Jorgensen D., Beno M. A., Hinko D. G. et al. // Phys. Rev. 1987. V. 36B. N 7. P. 3608—3616.
- [2] Kishio K., Shimoyama J., Hasegawa T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 7. P. L1228—L1230.
- [3] Strobel P., Capponi J. J., Marezio M., Monod P. // Sol. St. Comm. 1987. V 64. N 4. P. 513—515.
- [4] Salomons E., Koeman N., Bronwer R. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 8. P. 1141—1145.
- [5] Yamaguchi S., Terabe K., Saito A. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 2. P. L179—L181.
- [6] Specht E. D., Sparks C. J., Dhery A. G. et al. // Phys. Rev. 1988. V. 37B. N 13. P. 7426—7434.
- [7] Nakamura K., Ogawa K. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. 577—582.
- [8] Мутто Т., Такаги Ю. Теория явлений упорядочивания в сплавах. М.: ИЛ, 1959. С. 50—62.
- [9] Bakker H., Welch D. O., Lazareth O. W. Jr. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 2. P. 237—240.
- [10] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. С. 152—168.
- [11] Whangbo M.-H., Evain M., Beno M. A. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 467—474.
- [12] Шулепов Ю. В., Аксёненко Е. В. Решеточный газ. Киев: Наукова думка, 1981.

Юрмальский филиал НПО ВНИИКП
Юрмала

Поступило в Редакцию
23 января 1989 г.
В окончательной редакции
26 мая 1989 г.