

Индукцированное нагрузкой увеличение концентрации и химического потенциала атомов кислорода в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в окрестности перехода порядок–беспорядок

© 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 2 августа 1996 г.)

Обнаружено, что под действием нагрузки образец $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ поглощает кислород. Явление связано со смещением точки фазового перехода под действием нагрузки. Кроме того, это смещение приводит к увеличению химического потенциала атомов кислорода в нагруженном образце и является причиной повышенной сжимаемости материала в окрестности фазового перехода.

Известно, что образец $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) при поглощении кислорода уменьшается в объеме. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, уменьшение объема образца под действием внешней нагрузки должно сопровождаться не выделением, а поглощением кислорода из газовой фазы.

В случае изолированного поликристаллического (т.е. изотропного) образца YBCO при постоянной температуре приращение химического потенциала атома кислорода, связанное с действием нагрузки, определяется, согласно термодинамике, выражением

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

где $\Delta\sigma$ — всесторонняя нагрузка, v — изменение объема образца при поглощении одной частицы (зависимостью v от деформации пренебрегаем). В случае одноосной нагрузки $\Delta\sigma'$, приложенной к основанию цилиндрического либо призматического образца, выражение (1) остается справедливым, если подставить в него эквивалентную всестороннюю нагрузку $\Delta\sigma = \Delta\sigma'/3$. Это очевидно для образца кубической формы, когда удаление кислорода приводит к одинаковому изменению размеров образца по всем трем направлениям. Изменение объема элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_6$ при поглощении атома кислорода составляет, по разным источникам, $(3-9) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Если принять эту величину в качестве v , то, согласно (1), воздействие одноосной нагрузки $\Delta\sigma' = 10^7 \text{ Па}$ приведет к приращению химического потенциала атомов кислорода в образце $\Delta\mu_0 = 0.1-0.3 \text{ meV}$.

В системе образец YBCO–газовая фаза нагрузка вызывает приращение химического потенциала атомов кислорода $\Delta\mu \neq \Delta\mu_0$. Приравнивая химические потенциалы атомов кислорода в образце и газе, нетрудно показать, что при температурах 400–850 °С, давлении кислорода 10^4 Па и массе образца 1 г объем газа 0.2 см^3 достаточно мал, чтобы величина $\Delta\mu$ отличалась от $\Delta\mu_0$ не более чем на 1%. При таких условиях предсказанное явление можно изучать путем измерения $\Delta\mu$ в газовой фазе.

Для этого использовали датчик на основе ZrO_2 , который позволяет контролировать в газе как $\Delta\mu$,

так и изменение давления кислорода Δp . В нашем эксперименте пробирка из ZrO_2 служила датчиком и реакционной камерой. В нее помещался цилиндрический образец, к основанию которого можно было прикладывать одноосную нагрузку.

На рис. 1 приведены зависимости $\Delta\mu$ и Δp от времени t , полученные при температуре $T = 515 \text{ °C}$ и давлении кислорода $p = 7 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Стрелки, направленные вниз и вверх, обозначают момент приложения и снятия нагрузки. Видно, что приложение нагрузки уменьшает давление кислорода в газе, а снятие возвращает его к исходному значению, т.е. приложение нагрузки, действительно, приводит к поглощению кислорода образцом. Видно также, что система приходит к равновесию примерно через 20 min с постоянной времени 3.5 min характерной для установления равновесия между YBCO и газовой фазой. Равновесное значение $\Delta\mu$ превышает оценку. Дальше мы покажем, что это связано с влиянием структурного фазового перехода.

Измеряя равновесные значения $\Delta\mu$ при разных температурах и используя связь между T и x [1],

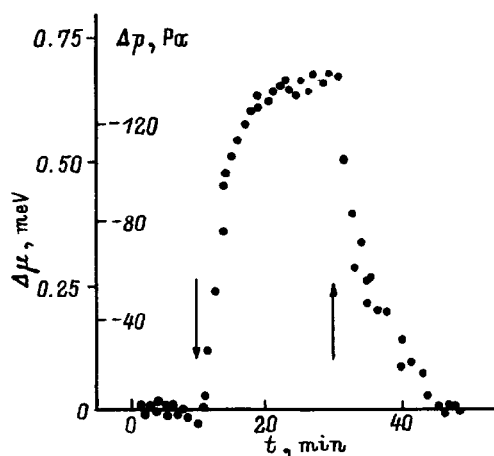


Рис. 1. Отклик датчика на приложение к образцу нагрузки, представленный в виде приращения химического потенциала атомов кислорода $\Delta\mu$ и приращения давления кислорода Δp .

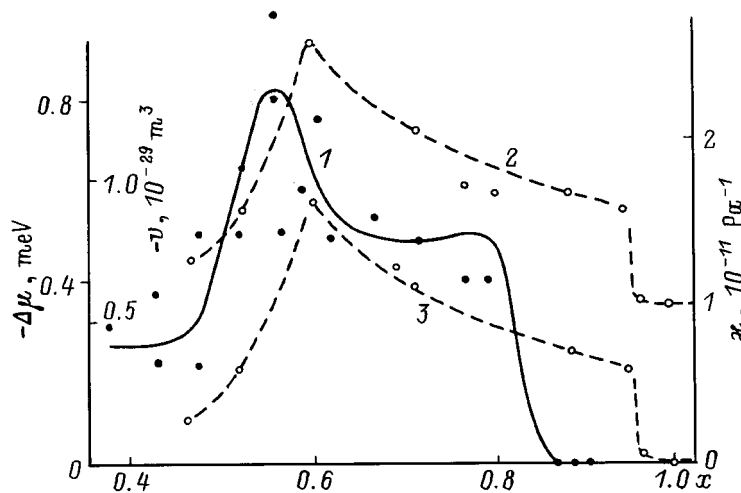


Рис. 2. Зависимости от содержания кислорода x в YBCO, индуцированного нагрузкой приращения химического потенциала атомов кислорода $\Delta\mu$ и пропорциональной ему, связанной с переходом порядок–беспорядок сжимаемости κ_s^{cal} (1), сжимаемости [2] κ (2) и вклада в сжимаемость [2] перехода порядок–беспорядок κ_s (3).

получили зависимость $\Delta\mu(x)$, приведенную на рис. 2 в виде кривой 1, которая, согласно (1), описывает также зависимость $v(x)$. Эти функции имеют яму при $x = 0.55$ и резко обращаются в нуль при $x = 0.8$.

Пик обнаружен в области перехода YBCO из тетрагональной фазы в орторомбическую. Как переход типа порядок–беспорядок он связан со скачком энтропии. Представим энтропию и химический потенциал атомов кислорода выражениями

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

где $s = S/n$ — энтропия, приходящаяся на один атом кислорода, $n = 0.5Nx$ — число атомов кислорода, N — число мест, на которых эти атомы могут размещаться в слое CuO, $F(x) = \{\exp[\beta(x - x_0)] + 1\}^{-1}$ — функция, которая в окрестности точки фазового перехода x_0 меняется от единицы до нуля. В общем случае x_0 зависит от нагрузки. В линейном приближении можно записать

$$x_0(\Delta\sigma) = x_0(0) + \alpha\Delta\sigma. \quad (2)$$

Зависимость x_0 от $\Delta\sigma$ приводит к появлению связанного с нагрузкой приращения химического потенциала атомов кислорода

$$\Delta\mu_s = v_s\Delta\sigma. \quad (3)$$

Здесь $v_s = \partial\mu/\partial\sigma$ — изменение объема образца при переходе атома кислорода из системы упорядоченных в систему разупорядоченных атомов. Из сравнения функции (3) с экспериментальной зависимостью $\Delta\mu(x)$ следует, что $\alpha < 0$. В этом случае функции $\Delta\mu_s(x)$ и $v_s(x)$ описывают яму в окрестности точки фазового перехода.

Вызванный нагрузкой фазовый переход сопровождается уменьшением объема образца. Это должно

привести к увеличению сжимаемости в точке фазового перехода. В случае сосуществования фаз сжимаемость увеличится в конечной области значений x . Это можно использовать для идентификации сосуществования фаз.

Изменение объема образца вследствие вызванного нагрузкой фазового перехода определяется выражением $\Delta V = \alpha\Delta\sigma\mathcal{N}v_s$, где $\alpha\Delta\sigma$ — число атомов кислорода элементарной ячейки, которые под действием нагрузки $\Delta\sigma$ переходят, согласно (2), в разупорядоченную фазу, \mathcal{N} — число элементарных ячеек в образце. Отсюда вклад фазового перехода в сжимаемость (деформацию при единичной нагрузке) определяется выражением

$$\kappa_s = \alpha \frac{v_s}{v_{\text{cel}}}, \quad (4)$$

где v_{cel} — объем элементарной ячейки.

Кривая 2 на рис. 2 представляет экспериментальную зависимость $\kappa(x)$, построенную по результатам [2,3]. Между пиком при $x = 0.6$ и ступенькой при $x = 0.95$ имеется область повышенных значений κ , что указывает на сосуществование фаз в этой области (например, "phase separation" [4]). Приняв меньшее, наблюдаемое при $x = 1$, значение κ за "обычную" сжимаемость κ_0 и полагая ее не зависящей от x , найдем вклад фазового перехода в сжимаемость как $\kappa_s(x) = \kappa(x) - \kappa_0$ (кривая 3). Сходство кривых 1 и 3 позволяет считать, что в условиях нашего эксперимента область сосуществования фаз является интервал $0.55 < x < 0.8$, наблюдаемый между пиком и ступенькой $\Delta\mu(x)$. Представив область сосуществования фаз как область с конечным числом фазовых переходов, мы подобрали параметры этих переходов так, чтобы теоретическая зависимость (3) совпала с экспериментальной $\Delta\mu(x)$, в результате чего нашли

$\alpha = 3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Затем с помощью (4), принимая в качестве $v_s(x)$ экспериментальные $v(x)$, мы рассчитали отвечающую условиям нашего эксперимента зависимость $v_s^{\text{cal}}(x)$. На рис. 2 ее представляет та же кривая 1, которая описывает $\Delta\mu(x)$ и $v(x)$. Подобие кривых 1 и 3, а также количественное согласие между $\kappa(x)$ и κ_s^{cal} свидетельствуют в пользу предлагаемой интерпретации.

Итак, приложенная к образцу YBCO нагрузка влияет на положение точки фазового перехода, что является причиной индуцированного нагрузкой увеличения концентрации и химического потенциала атомов кислорода, а также повышенной сжимаемости материала в окрестности фазового перехода.

Авторы благодарят М.С. Бреслера и Ю.М. Байкова за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi, T. Yoshitake, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, M. Yonezawa. Jap. J. Appl. Phys. **26**, 11, 1888 (1987).
- [2] Н.Н. Сирота, К.Ж. Жамбайбеков. СФХТ **7**, 2, 285 (1994).
- [3] 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 series 351 "Chemistry of High-Temperature Superconductors" (1987). P. 240–260.
- [4] Proc. of the second international workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors" / Ed. E. Sigmund, K.A. Müller (Gottbus. Germany. 4–10 September, 1993). Springer-Verlag. Berlin (1993).