

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$

© 2000 г. В. В. Кузьменко, Е. Б. Рудный, Г. Ф. Воронин

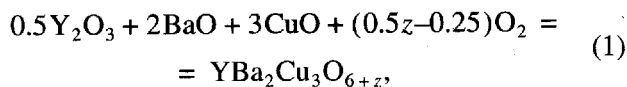
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 14.01.99 г.

Предложено термическое уравнение состояния фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$  (Y123). По имеющимся экспериментальным данным определены величины параметров в формулах зависимости термодинамических свойств фазы от состава (при значениях кислородного индекса  $0 \leq z \leq 1$ ), от температуры (в интервале от 250 до 1200 К) и давления (до 1000 атм).

Физико-химические свойства сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$  (Y123), несмотря на значительное количество данных, накопленных к настоящему времени, продолжают интенсивно изучаться. В связи с потребностями технологии соответствующих материалов углубленно исследуются термодинамические характеристики этого вещества [1]. Недавно мы опубликовали результаты, обобщающие последние достижения в области исследования термодинамических свойств твердого раствора Y123 в зависимости от его состава, температуры и степени упорядоченности кристаллической структуры [2]. В предлагаемой работе эти зависимости распространены на другой термодинамический параметр – давление. Рассматривается, таким образом, влияние изотропного, гидростатического давления на равновесные свойства фазы Y123.

Стандартное изменение мольной энергии Гиббса в реакции образования фазы Y123 из индивидуальных оксидов и кислорода



выражается, согласно [2, 3], формулой

$$\begin{aligned} \Delta_{ox} G^\circ(T, z, x) / R = & \Delta g_1(T) + z\Delta g_2(T) + z(1-z)\sum_i a_i(T)(1-z)^{i-1} + \\ & + (c^2 - x^2)\sum_i b_i(T)(1-z)^{i-1} + \\ & + T[(c+x)\ln(c+x) + (c-x)\ln(c-x) + \\ & + (1-c+x)\ln(1-c+x) + (1-c-x) \times \\ & \times \ln(1-c-x) + z\ln z + (1-z)\ln(1-z)], \end{aligned} \quad (2)$$

в которой  $x$  – параметр порядка, характеризующий распределение атомов кислорода в базовой плоскости кристаллической решетки раствора (см. подробнее [2–4]),  $c = z/2$ , а функции темпера-

туры в правой части равенства, например  $a_i(T)$ , имеют вид

$$a_i(T) = A_{ai} + B_{ai}T + C_{ai}T \ln T + D_{ai}T^{0.5}, \quad (3)$$

где  $A_{ai}, B_{ai}, C_{ai}, D_{ai}$  – численные подгоночные параметры.

Символ  $\Delta$  в (2) выделяет функции, зависящие, помимо свойств фазы Y123, также и от свойств веществ, расположенных в левой части (1). Символ “ $^\circ$ ” – стандартное значение величины, в частности, означает, что каждый из участников реакции (1) должен находиться под стандартным давлением  $p^\circ = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ . Следует заметить, что не все экспериментальные данные, по которым в [2] находились численные значения неизвестных параметров (3), строго соответствовали стандартным условиям. Многие измерения выполнялись при общем давлении в системе менее 1 атм, а некоторые – в несколько десятков атмосфер. В соответствующих публикациях, как и в [2], не вводились поправки на изменения свойств конденсированных фаз под влиянием давления, отличающегося от стандартного, поскольку, с одной стороны, интуитивно очевидно, что в пределах сотни атмосфер такие поправки должны быть существенно меньше, чем допустимые погрешности измерения свойств, с другой, – применявшиеся ранее модели фазы не позволяют количественно оценить величины ожидаемых поправок.

В основу выводов, уточняющих решение [2], положено термодинамическое соотношение между стандартной и нестандартной энергиями Гиббса образования фазы Y123, ее мольным объемом  $V_m$  и давлением  $p$ :

$$\begin{aligned} \Delta_{ox} G(T, p, z, x) = & \\ = \Delta_{ox} G^\circ(T, z, x) + \int_{p^\circ}^p V_m(T, P, z, x) dP. \end{aligned} \quad (4)$$

**Таблица 1.** Экспериментальные данные о мольном объеме фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$

$p_{O_2}$ , атм	$p$ , атм	$T$ , К	$n$	Ссылка
(0–1)	1	298	16	[5]
(0.45–1)	1	298	10	[6]
1 атм	1	423–1023	19	[7]
0.2 атм	1	523–973	10	[7]
0.1 атм	1	723–823	5	[7]
0.02 атм	1	523–823	6	[7]
0.005 атм	1	473–848	7	[7]
1 атм	1	293–1123	9	[8]
0.2 атм	1	293–1023	7	[8]
(0–1)	1	298	20	[9]
(0–1)	1	298	7	[10]
(0–1)	1	298	24	[11]
0.987 атм	1	298–113	54	[13]
(0.3–1.0)	1	298	8	[14]
1 атм	1	298–1073	15	[15]
(0.85)	$1-1 \times 10^5$	298	16	[16]
(1)	$1-1.2 \times 10^5$	300	9	[17]
(0.1–0.85)	$1 \times 10^3-1.3 \times 10^5$	298	32	[19]

Примечание. Все исследования рентгенографические, только в [15] использована нейтронография. Работы [12] и [18] не включены в обработку, так как результаты первой сильно отличаются от остальных работ, а во второй не указаны значения индекса  $z$ , при которых проводились измерения мольного объема. В скобках указаны значения  $z$ ,  $p$  – общее давление,  $n$  – число измерений.

Функция, расположенная в (4) слева, отличается от соответствующей стандартной функции в (2) тем, что из всех участников реакции (1) только фаза  $Y123$  находится под нестандартным давлением  $p$ . Поэтому

$$\Delta_{\text{ок}}G(T, p, z, x) - \Delta_{\text{ок}}G^\circ(T, z, x) = G(T, p, z, x) - G^\circ(T, z, x).$$

При постоянном давлении  $p = p^\circ$  справедливо решение [2] (результаты расчетов, выполненных в этом приближении, будут в дальнейшем обозначаться  $S_0$ ). Для получения следующих приближений использовалось уравнение, аналогичное (2). В его левой части функция  $\Delta_{\text{ок}}G^\circ(T, z, x)$  заменялась на  $\Delta_{\text{ок}}G(T, p, z, x)$ , а функции  $\Delta g_1, \Delta g_2, a_i, b_i$  справа считались зависящими не только от температуры, как в (3), но и от давления. Например, функция  $a_i(T, p)$  имела следующий вид:

$$a_i(T, P) = A_{ai} + B_{ai}T + C_{ai}T \ln T + D_{ai}T^{0.5} + V_{ai}e^{\alpha_{ai}T} (1 - e^{\beta_{ai}(p^\circ - p)}) / \beta_{ai}, \quad (5)$$

где к четырем неизвестным параметрам  $A_{ai}, B_{ai}, C_{ai}$  и  $D_{ai}$  из (3) добавлялись еще три:  $V_{ai}, \alpha_{ai}$  и  $\beta_{ai}$  (численные значения параметров зависят от принятой размерности давления, которое в этой работе выражалось в атм). Другие функции ( $\Delta g_1, \Delta g_2, b_i$ ) в (2) записывались аналогично (5) и содержали также по семь неизвестных параметров каждая.

Все другие термодинамические свойства можно получить из описанного модифицированного уравнения (2) с использованием обычных термодинамических соотношений. Например, энтропия раствора

$$S(T, p, z, x) = S^\circ(T, z, x) - R \{ V_{g1} e^{\alpha_{g1}T} [1 - e^{\beta_{g1}(p^\circ - p)}] \alpha_{g1} / \beta_{g1} + z V_{g2} e^{\alpha_{g2}T} [1 - e^{\beta_{g2}(p^\circ - p)}] \alpha_{g2} / \beta_{g2} + z(1-z) \sum_i V_{ai} e^{\alpha_{ai}T} [1 - e^{\beta_{ai}(p^\circ - p)}] \alpha_{ai} (1-z)^{i-1} / \beta_{ai} + (c^2 - x^2) \sum_i V_{bi} e^{\alpha_{bi}T} [1 - e^{\beta_{bi}(p^\circ - p)}] \alpha_{bi} (1-z)^{i-1} / \beta_{bi} \}. \quad (6)$$

По сравнению с [2] возросло как число неизвестных параметров, которые требуется определить в процессе калибровки модели по экспериментальным данным, так и число доступных для обработки результатов измерений. Так, к ~900 измерениям различных термодинамических свойств, рассмотренным в [2], добавились 300 результатов определения объема  $Y123$  и его изменений. В табл. 1 представлены данные [5–19], которые использовались для расчета параметров модели.

Для определения параметров кристаллической решетки раствора использовались рентгенография [5–14] либо нейтронография [15]. Рентгенографический метод позволяет изучать фазу при повышенных давлениях, когда изостатическое давление создается в ячейке непосредственно алмазной наковальней [16–18] либо передается через жидкую среду [19].

В работе [20] модуль объемной упругости керамических образцов различной пористости определялся по изменению частот ультразвуковых волн. Эти данные не использовались в расчетах, поскольку они должны зависеть от пористости исследуемых образцов и были получены при адиабатических, а не изотермических или изобарических условиях измерений, как в других работах из табл. 1. Автор [21] анализирует ряд других экспериментов, в которых измерялись зависимости параметров кристаллической решетки от температуры, однако, все они выполнены при температурах более низких, чем рассматриваемые нами.

Неизвестные параметры функций типа (5) были определены при совместной обработке экспериментальных данных по термодинамическим свойствам  $Y123$ , рассмотренным в [2] и в табл. 1.

Таблица 2. Значения параметров термодинамических моделей фазы Y123 уравнения (2) и (5)

Параметры	Приближение		
	S0	S1	S2
$A_{g1}$	$-3564 \pm 541$	$-3548 \pm 511.7$	$-3564 \pm 541$
$A_{g2}$	$-10360 \pm 160$	$-10400 \pm 148$	$-10360 \pm 160$
$A_{a1}$	$2000 \pm 165$	$1917 \pm 160$	$2000 \pm 165$
$A_{a2}$	$-2590 \pm 224$	$-2673 \pm 219$	$-2590 \pm 224$
$A_{b1}$	$652.1 \pm 164$	$707.2 \pm 164.2$	$652.1 \pm 164$
$B_{g1}$	$-4.918 \pm 0.490$	$-5.027 \pm 0.457$	$-4.918 \pm 0.490$
$B_{g2}$	$45.99 \pm 4.59$	$46.15 \pm 4.55$	$45.99 \pm 4.59$
$B_{a1}$	$-1.544 \pm 0.204$	$-1.477 \pm 0.199$	$-1.544 \pm 0.204$
$B_{a2}$	$4.044 \pm 0.279$	$4.150 \pm 0.264$	$4.044 \pm 0.279$
$B_{b1}$	$3.921 \pm 0.193$	$3.860 \pm 0.192$	$3.921 \pm 0.193$
$C_{g2}$	$-4.051 \pm 0.518$	$-4.065 \pm 0.514$	$-4.051 \pm 0.518$
$D_{g2}$	$-252.3 \pm 33.7$	$-253.1 \pm 33.6$	$-252.3 \pm 33.7$
$V_{g1}$	—	$1.282 \pm 0.003$	$1.281 \pm 0.003$
$V_{g2}$	—	$-0.02878 \pm 0.00209$	$-0.02857 \pm 0.00213$
$\alpha_{g1}$	—	$(4.188 \pm 0.291) \times 10^{-5}$	$(4.230 \pm 0.306) \times 10^{-5}$
$\beta_{g1}$	—	$(8.121 \pm 0.698) \times 10^{-7}$	$(8.122 \pm 0.728) \times 10^{-7}$

Примечание. Не представленные в таблице параметры равны нулю.

При этом использована описанная ранее статистическая модель систематических ошибок [2, 22]. Результаты некоторых решений представлены в табл. 2.

Наиболее точное из полученных нами решение S1 содержит 16 неизвестных параметров. К 12 параметрам из предыдущей обработки [2] добавлены еще четыре:  $V_{g1}$ ,  $V_{g2}$ ,  $\alpha_{g1}$  и  $\beta_{g1}$ . Величины других параметров приняты равными нулю, поскольку дальнейшее уточнение S1, как показали расчеты, в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия необходимых для этого экспериментальных данных. Процедура определения оптимального набора неизвестных параметров описана ранее [2, 22].

С учетом (4) выбранная модель приводит к следующему термическому уравнению состояния фазы Y123:

$$\begin{aligned}
 V_m(T, p, z, x)/R = & V_{g1} e^{\alpha_{g1}T + \beta_{g1}(p^\circ - p)} + \\
 & + z V_{g2} e^{\alpha_{g2}T + \beta_{g2}(p^\circ - p)} + \\
 & + z(1-z) \sum_i V_{ai} e^{\alpha_{ai}T + \beta_{ai}(p^\circ - p)} (1-z)^{i-1} + \\
 & + (c^2 - x^2) \sum_i V_{bi} e^{\alpha_{bi}T + \beta_{bi}(p^\circ - p)} (1-z)^{i-1}.
 \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет, в принципе, моделировать эффекты, связанные с фазовым превращением второго рода тетрагональной модификации фазы Y123 в орторомбическую, т.е. описы-

вать излом на зависимости мольного объема от кислородного индекса  $z$  и скачки термических коэффициентов при таком превращении. Для проявления указанных эффектов необходимо, чтобы один из параметров  $V_{bi}$  имел значение, отличающееся от нулевого. Уравнение состояния фазы Y123 по данным табл. 2 имеет вид

$$V_m(T, p, z, x)/R = V_{g1} e^{\alpha_{g1}T + \beta_{g1}(p^\circ - p)} + z V_{g2}. \quad (8)$$

В (8) отсутствует слагаемое, описывающее влияние давления на условия фазового превращения в Y123. В работе [16] описан переход с ростом давления орторомбической модификации в тетрагональную. Однако необходимо учесть, что при этом изучались свойства закаленных образцов, находящихся при температуре исследования в метастабильных состояниях, и их превращения нельзя считать равновесными. Косвенно это подтверждает то, что наблюдавшийся в [16] фазовый переход следует отнести к превращениям первого, а не второго рода. Точности других исходных экспериментальных данных оказалось недостаточно для описания параметров  $V_{bi}$  в (7), и они были приняты равными нулю.

Из данных табл. 2 видно, что параметры, описывающие термодинамические свойства фазы при стандартном давлении (S0), практически совпадают с таковыми в решении S1. Это же подтверждают результаты расчетов конкретных термодинамических функций с разными наборами коэф-

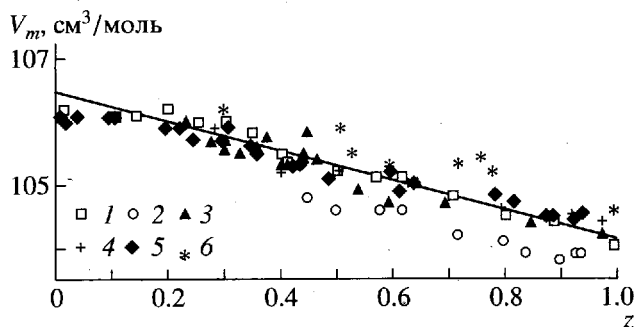


Рис. 1. Мольный объем фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  при различных значениях кислородного индекса  $z$ , внешнем давлении 1 атм и 298 К. Линия – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные: 1 – [5], 2 – [6], 3 – [9], 4 – [10], 5 – [11], 6 – [14].

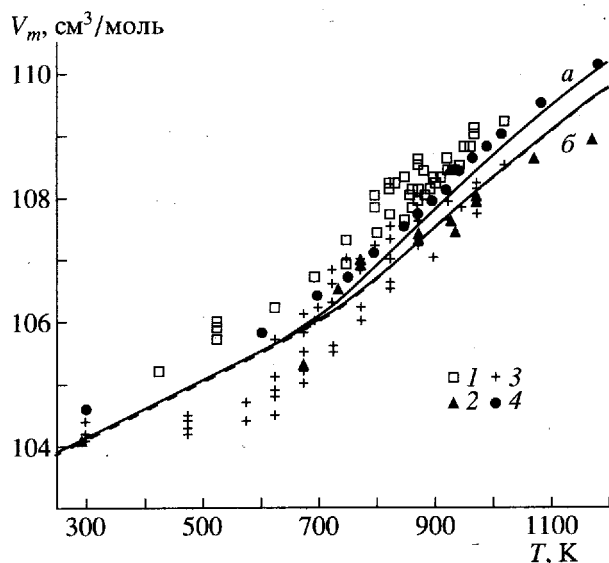


Рис. 2. Зависимости мольного объема фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  от температуры при  $p = 1$  атм, переменном значении  $z$  и парциальных давлениях кислорода 1 (а) и 0.14 атм (б). Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные: 1 – [7], 2 – [8], 3 – [13], 4 – [15].

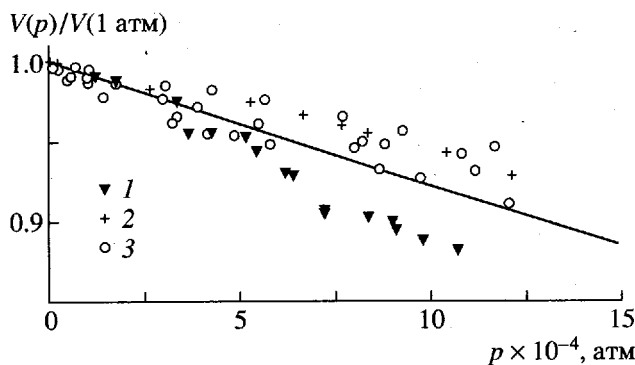


Рис. 3. Относительный мольный объем фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$  в зависимости от гидростатического давления при 298 К. Линии – решения S1, S2, точки – экспериментальные данные: 1 – [16], 2 – [17], 3 – [19].

коэффициентов при давлениях, не превышающих нескольких сотен атмосфер. Например, приближения S0 и S1 одинаково описывают результаты измерений состава раствора при парциальных давлениях кислорода от 11 до 50 атм [23]. Это позволяет рекомендовать для дальнейшего применения решение S2, в котором значения параметров, найденные в [2], были зафиксированы, а варьировались только четыре новых параметра, входящие в уравнение состояния (8). Таким образом, решения S2 и S0 являются совместимыми и преемственными: S0 представляет собой частный случай S2 при стандартном давлении. На рис. 1–3 показано описание экспериментальных данных набором параметров S1, которое невозможно отличить от описания с помощью набора S2.

Предельное давление, при котором еще можно пользоваться формулами, не учитывающими влияния внешнего давления на свойства фазы (например, использовать S0 вместо S2), зависит от решаемой задачи. Особенно чувствительны к точности задания величин энергий Гиббса результаты расчетов фазовых равновесий и условий стабильности веществ, когда некоррелированные погрешности даже в 10–20 Дж/моль могут привести к качественно неверному выводу о фазовом составе системы. Поэтому при таких расчетах необходимо использовать системы самосогласованных термодинамических данных, при создании которых учитываются сведения о реальном фазовом составе системы при различных условиях. При раздельном использовании параметров одного из наборов в табл. 2, например,  $\alpha$  и  $\beta$ , следует иметь в виду их взаимную корреляцию.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32770) и Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость” (код проекта № 96136).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacManus-Driscoll J.L. // *Adv. Mater.* 1997. V. 9. № 6. P. 457.
2. Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. V. 27. № 5. P. 855.
3. Voronin G.F., Degterov S.A. // *Physica C.* 1991. V. 176. P. 387.
4. Дегтярев С.А. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техн.* 1990. Т. 3. № 2. С. 115.
5. Meuffels P., Rupp B., Porschke E. // *Physica C.* 1988. V. 156. P. 441.
6. Ikeda K., Nagata M., Ishihara M. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. P. L202.
7. Specht E.D., Sparks C.J., Dhery A.G. et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 7426.
8. Touzelin B., Marucco J.F. // *J. Less-Common Metals.* 1988. V. 144. P. 283.

9. O'Bryan H.M., Gallagher P.K. // Solid State Ionis. 1989. V. 32/33. P. 1143.
10. Verweij H., Bruggink W.H.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. P. 75.
11. Parks M.E., Navrotsky A., Mocala K. et al. // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. P. 53.
12. Titova S.G., Sludnov S.G., Balakirev V.F. et al. // Ceramics International. 1996. V. 22. P. 471.
13. Mizusaki J., Tagawa H., Hayakawa K., Hirano K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 1781.
14. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al. // Letters to nature. 1987. V. 329. P. 432.
15. Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3608.
16. Java N.V., Natarajan S., Natarajan S., Subba Rao G.V. // Solid State Commun. 1988. V. 67. P. 51.
17. Fietz W.H., Dietrich M.R., Ecke J. // Condens. Matter. 1987. V. 69. P. 17.
18. Александров И.В., Гончаров А.Ф., Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. Вып. 7. С. 357.
19. Suenaga K., Oomi G. // J. Phys. Soc. Japan. 1991. V. 60. P. 1189.
20. Cankurtaran M., Saunders G.A. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 2872.
21. Burns S.J. // Supercond. Sci. Technol. 1994. V. 7. P. 337.
22. Rudnyi E.B. // Chemometrics Intel. Lab. Systems. 1996. V. 34. P. 41.
23. Conder K., Karpinski J., Kaldis E. et al. // Physica C. 1992. V. 196. P. 164.