

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

©1999г. В.В. Кузьменко, Е.Б. Рудный, Г.Ф. Воронин

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

Поступила в редакцию _____

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 1200К) 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 прямыми 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. Речь идет, таким образом, об учете влияния изотропного, гидростатического давления на равновесные свойства фазы Y123.

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

$$0.5Y_2O_3 + 2BaO + 3CuO + (0.5z-0.25)O_2 = YBa_2Cu_3O_{6+z}, \quad (1)$$

выражается, согласно [2,3], формулой

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x)/R = & \Delta g_1(T) + z\Delta g_2(T) + z(1-z)\sum_i a_i(T)(1-z)^{i-1} + \\ & (c^2-x^2)\sum_i b_i(T)(1-z)^{i-1} + T[(c+x)\ln(c+x) + (c-x)\ln(c-x) + \\ & (1-c+x)\ln(1-c+x) + (1-c-x)\ln(1-c-x) + z\ln z + (1-z)\ln(1-z)], \end{aligned} \quad (2)$$

в которой x – параметр порядка, характеризующий распределение атомов кислорода в базовой плоскости кристаллической решетки раствора (см. подробнее [2-4]), $c=z/2$, а функции температуры 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 Δ в (2) выделяет функции, зависящие, помимо свойств фазы Y123, также и от свойств веществ, расположенных в левой части (1), а $(^0)$ – стандартное значение величины. Последнее, в частности, означает, что каждый из участников реакции (1) должен находиться под стандартным давлением $P^0 = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$. 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 – при давлении 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 :

$$\Delta_{\text{ox}}G(T,P,z,x)=\Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x)+\int_{p^0}^P V_m(T,P,z,x)dP. \quad (4)$$

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

$$\Delta_{\text{ox}}G(T,P,z,x)-\Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x)=G(T,P,z,x)-G^0(T,z,x)$$

При постоянном давлении $P=P^0$ 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 $\Delta_{\text{ox}}G^0(T,z,x)$ заменялась на $\Delta_{\text{ox}}G(T,P,z,x)$, а функции Δg_1 , Δg_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:

$$a_i(T,P)=A_{ai}+B_{ai}T+C_{ai}\ln T+D_{ai}T^{0.5}+V_{ai}e^{\alpha_{ai}T}(1-e^{\beta_{ai}(P^0-P)})/\beta_{ai}, \quad (5)$$

где к четырем неизвестным параметрам A_{ai} , B_{ai} , C_{ai} и D_{ai} из (3) добавлялись еще три: V_{ai} , α_{ai} и β_{ai} (численные значения параметров зависят от принятой размерности давления, которое в этой работе выражалось в атм). Другие функции, Δg_1 , Δg_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

$$S(T,P,z,x)=S^0(T,z,x)-R\{V_{g1}e^{\alpha_{g1}T}[1-e^{\beta_{g1}(P^0-P)}]\alpha_{g1}/\beta_{g1}+zV_{g2}e^{\alpha_{g2}T}[1-e^{\beta_{g2}(P^0-P)}]\alpha_{g2}/\beta_{g2}+z(1-z)\sum_i V_{ai}e^{\alpha_{ai}T}[1-e^{\beta_{ai}(P^0-P)}]\alpha_{ai}(1-z)^{i-1}/\beta_{ai}+(c^2-x^2)\sum_i V_{bi}e^{\alpha_{bi}T}[1-e^{\beta_{bi}(P^0-P)}]\alpha_{bi}(1-z)^{i-1}/\beta_{bi}\}. \quad (6)$$

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 приблизительно 900-ам измерениям различных термодинамических свойств, рассмотренным в [2], добавились 300 результатов определения объема Y123 и его изменений. В Табл. 1 представлена сводная характеристика некоторых из рассмотренных работ [5-19], численные данные которых 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 некоторые другие эксперименты, 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. 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 двенадцати параметрам из предыдущей обработки [2] добавлены еще четыре: V_{g1} , V_{g2} , α_{g1} и β_{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:

$$V_m(T,P,z,x)/R = V_{g1} e^{\alpha_{g1}T + \beta_{g1}(P^0 - P)} + z V_{g2} e^{\alpha_{g2}T + \beta_{g2}(P^0 - P)} + z(1-z) \sum_i V_{ai} e^{\alpha_{ai}T + \beta_{ai}(P^0 - P)} (1-z)^{i-1} + (c^2 - x^2) \sum_i V_{bi} e^{\alpha_{bi}T + \beta_{bi}(P^0 - P)} (1-z)^{i-1}. \quad (7)$$

Это уравнение позволяет, в принципе, моделировать эффекты, связанные с фазовым превращением второго рода тетрагональной модификации фазы Y123 в орторомбическую, то есть описывать излом на кривой 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 выражается формулой

$$V_m(T,P,z,x)/R = V_{g1} e^{\alpha_{g1}T + \beta_{g1}(P^0 - P)} + z V_{g2}, \quad (8)$$

в которой 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 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 коэффициентов при давлениях, не превышающих нескольких сотен атм. Например, приближения S0 и S1 одинаково описывают результаты измерений состава раствора при парциальных давлениях кислорода от 11 до 50 атм, выполненных в [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 на рисунках невозможно отличить от описания с помощью набора S2.

Предельное давление, при котором еще возможно 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, α и β , следует иметь в виду их взаимную корреляцию.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 96-03-32770,) и Российской

научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред. Сверхпроводимость» (проект № 96136).

Таблица 1

Экспериментальные данные о мольном объеме фазы $YBa_2Cu_3O_{6+z}$, *)

Составы раствора, z или давления кислорода, P_{O_2} , атм	Общее давление, атм	Температура, К	Число измерений	Ссылка на публикации
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	298-1183	54	13
0.3 - 1.0	1	298	8	14
1 атм	1	298-1073	15	15
0.85	$1-1 \cdot 10^5$	298	16	16
1	$1-1.2 \cdot 10^5$	300	9	17
0.1 - 0.85	$1 \cdot 10^3-1.3 \cdot 10^5$	298	32	19

*) Все исследования рентгенографические, кроме работы [15], где использована нейтронография. Работы [12] и [18] не включены в обработку. Результаты первой сильно отличаются от остальных работ, а во второй не указаны значения индекса z, при которых проводились измерения мольного объема.

Таблица 2

Значения параметров термодинамических моделей фазы Y123 в (2,5) *)

Параметры	Приближение		
	S0	S1	S2
A_{g1}	-3564±541	-3548±511.7	-3564±541
A_{g2}	-10360±160	-10400±148	-10360±160
A_{a1}	2000±165	1917±160	2000±165
A_{a2}	-2590±224	-2673±219	-2590±224
A_{b1}	652.1±164	707.2±164.2	652.1±164
B_{g1}	-4.918±0.490	-5.027±0.457	-4.918±0.490
B_{g2}	45.99±4.59	46.15±4.55	45.99±4.59
B_{a1}	-1.544±0.204	-1.477±0.199	-1.544±0.204
B_{a2}	4.044±0.279	4.150±0.264	4.044±0.279
B_{b1}	3.921±0.193	3.860±0.192	3.921±0.193
C_{g2}	-4.051±0.518	-4.065±0.514	-4.051±0.518
D_{g2}	-252.3±33.7	-253.1±33.6	-252.3±33.7
V_{g1}	—	1.282±0.003	1.281±0.003
V_{g2}	—	-0.02878±0.00209	-0.02857±0.00213
α_{g1}	—	$(4.188\pm0.291)\cdot 10^{-5}$	$(4.230\pm0.306)\cdot 10^{-5}$
β_{g1}	—	$(8.121\pm0.698)\cdot 10^{-7}$	$(8.122\pm0.728)\cdot 10^{-7}$

*) Не представленные в таблице параметры равны нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacManus-Driscoll J.L.* // *Adv. Mater.* 1997. V. 9. N 6. P. 457.
2. *Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F.*//*J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. V. 27. N 5. P. 855.
3. *Voronin G.F., Degterov S.A.* // *Physica C.* 1991. V. 176. P. 387.
4. *Дегтярев С.А.* // *Сверхпроводимость: физ., хим., 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., Dhere 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. Am. 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.*//*Solis 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., Стшиов С.М.* // *Письма в ЖЭТФ,* Т.47. Вып. 7. С. 357

19. *Suenaga K., Oomi G. // J.of Phys. Soc. Jap. 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.*

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 температуре 298 К. Линия - решения S1, S2. Экспериментальные данные: [5] - ; [6] - ○; [9] - ▲; [10] - +; [11]- ◆, [14] - ✕ .

Рис.2. Зависимость мольного объема фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ от температуры при $P=1$ атм и переменном значении z и парциальных давлениях кислорода 1 атм - (1) и 0.14 атм - (2). Линиями показаны решения S1, S2. Экспериментальные данные: [7] - ; [8] - ▲; [13] - +; [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. Экспериментальные данные: [16] - ▼; [17] - +; [19] - ○.

Рис.1

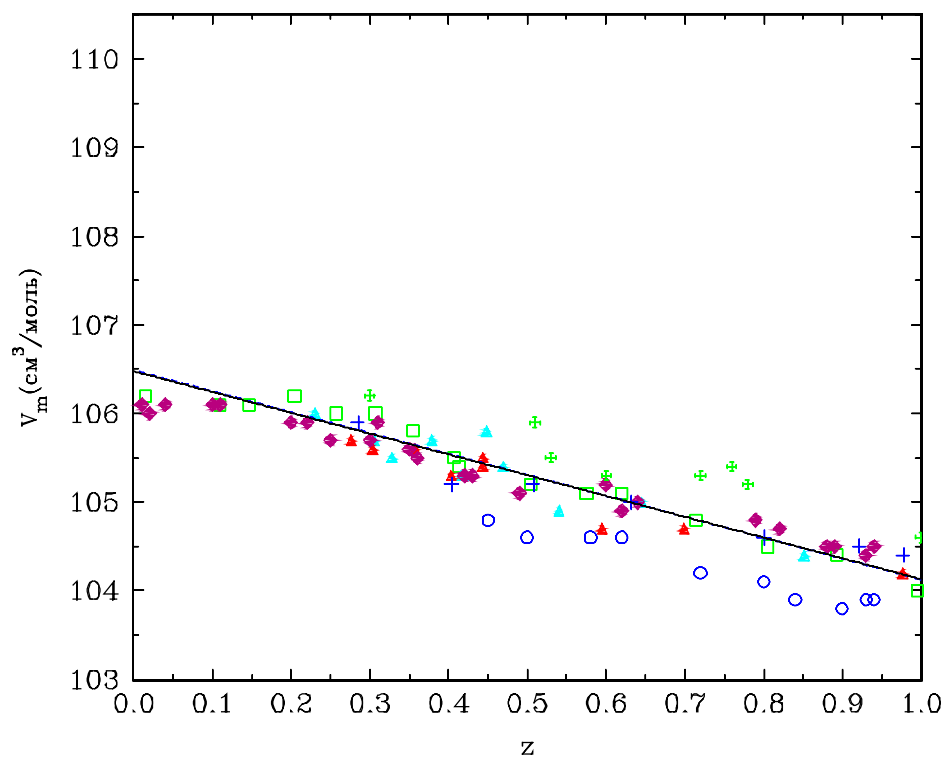


Рис.2

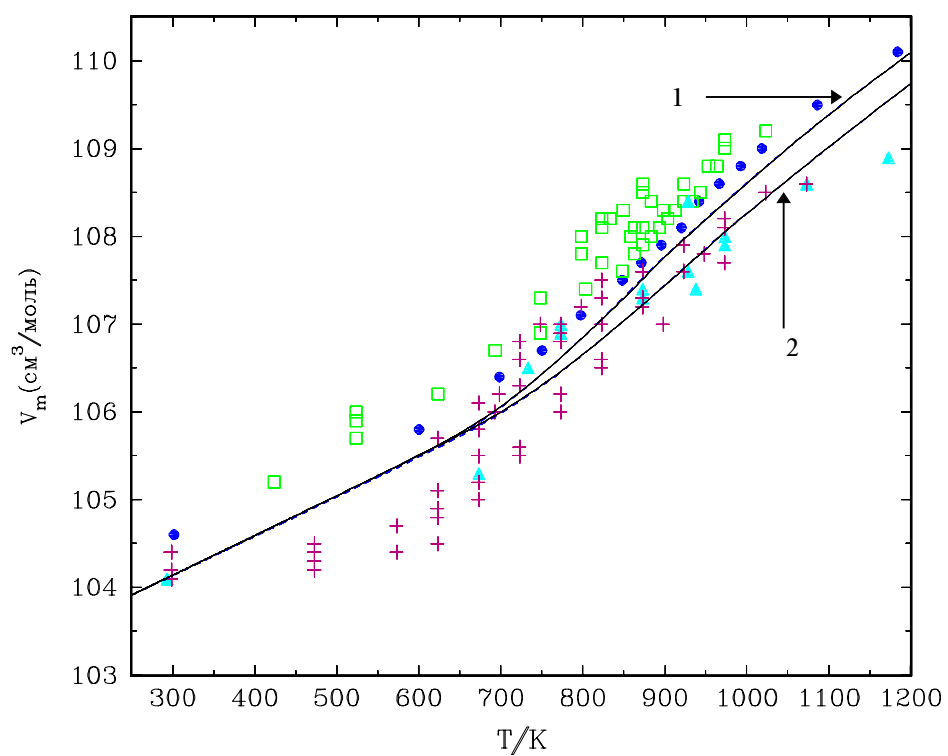


Рис.3

