

Удодов І.О., Приседський В.В. (ДонНТУ)

### СТАТИСТИКО ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ УПОРЯДКУВАННЯ КИСНЮ В $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$

*Розроблено статистико термодинамічну модель упорядкування кисню в купраті барію лантану  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Модель враховує парні взаємодії найближчих атомів кисню у базисній площині елементарної комірки. Виходячи з експериментальних даних, що одержані в  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$  і теоретичної моделі, проведено розрахунки величини енергії парної взаємодії, заселеностей кисневих позицій а також парціальних термодинамічних властивостей кисню в купраті барію лантану.*

Процеси упорядкування кисню в базисній площині елементарної комірки відіграють значну роль у формуванні надпровідних властивостей купратних фаз типу 123. Незважаючи на значний експериментальний матеріал, до теперішнього часу моделювання процесів упорядкування кисню проводилося лише для фази  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Вважають, що для інших фаз складу  $RBa_2Cu_3O_{6+x}$  характер зміни термодинамічних властивостей кисню буде аналогічним. Літературні дані свідчать, що в значній мірі на властивості фаз типу 123, в тому числі і кисневу стехіометрію, впливає розмір іону  $R^{3+}$ . Заміщення ітрію на елементи з більшим значенням іонного радіусу  $R^{3+}$  в структурі  $RBa_2Cu_3O_{6+x}$  значно впливає на розміри елементарної комірки, що в свою чергу змінює умови взаємодії атомів кисню в базисній площині. Оскільки радіус іону  $Y^{3+}$  порівняно невеликий, для виявлення закономірностей зміни кисневої стехіометрії для всього ряду сполук  $RBa_2Cu_3O_{6+x}$  доцільним є дослідження фази  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Процеси, що пов'язані з упорядкуванням кисню визначають термодинамічні і електрофізичні властивості  $LaBa_2Cu_3O_x$  і тому мають значний теоретичний і практичний інтерес [1–3].

Відомо, що змінна частина ( $x$ ) вмісту кисню в надпровідникових купратах структурно реалізується за рахунок входження атомів кисню в базисну площину елементарної комірки у ступені окислення, що може бути для частини таких атомів більшою ніж  $2$  [4].

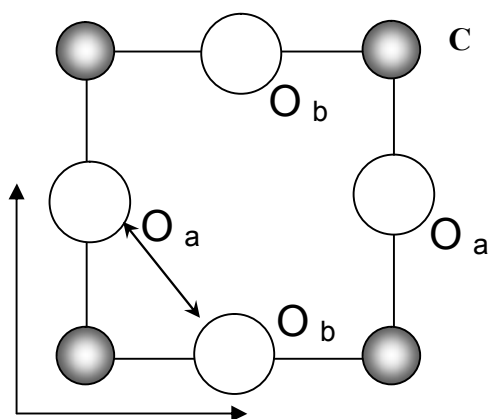


Рис. . Базисна площина елементарної комірки  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$

Метою даної роботи є розробка статистико-термодинамічної моделі упорядкування кисню в базисній площині  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Модель враховує енергію взаємодії найближчих атомів кисню і зміну конфігураційної ентропії при упорядкуванні кисню. Вона використана для інтерпретації результатів дослідження кисневої стехіометрії [1], одержання розрахункових залежностей парціальних термодинамічних властивостей і визначення умов переходу тетрагональної фази в ромбічну.

При розгляді кисневої стехіометрії і її впливу на структуру ізоморфних фаз типу 123, було визначено, що перехід тетрагональної фази  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  в орторомбічну (O-T перехід) є переходом другого роду типу порядок-непорядок і обумовлений упорядкуванням кисню в базисній площині (001)  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [2,3].

Розглянемо співвідношення, що визначають концентрацію атомів кисню в базисній площині вздовж напрямків  $i$  (рис.1). Припустимо спочатку, що при входженні кисню в базисну площину взаємодією між атомами кисню, що розташовані вздовж осі  $(O_a)$  і осі  $(O_b)$  можна знехтувати. Якщо є  $N_a$  вузлів вздовж напрямку осі  $a$ , в яких знаходиться  $N(O_a)$  атомів кисню  $i$ , відповідно,  $N_b$  вузлів і  $N(O_b)$  атомів кисню вздовж осі  $b$ , то енергію Гіббса купрату барію-лантану після входження в кристалічну решітку  $N(O_a)+N(O_b)$  атомів кисню можна представити виразом:

$$G = G_0(T) + N(O_a) + N(O_b) \quad (1)$$

де  $G_0(T)$  енергія Гіббса кристалу  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , що не має атомів кисню у базисних площинах ( $x = 0$ )  $G_0$  зміна енергії Гіббса при входженні одного атома кисню в позиції вздовж осей  $a$  або  $b$ , що енергетично еквівалентні у тетрагональній решітці  $G_{conf}$  конфігураційна складова ентропії розміщення атомів кисню.

Розрахуємо конфігураційну ентропію за формулою Больцмана  $G_{conf} = -k_B \ln W$ . Запишемо число способів розподілення атомів кисню в базисній площині у вигляді:

$$W = W_a W_b = N_a! / [(N_a - N(O_a))! N(O_a)!] \cdot N_b! / [(N_b - N(O_b))! N(O_b)!], \quad (2)$$

де  $W_a$  і  $W_b$  числа способів розміщення атомів кисню уздовж осей  $a$  і  $b$  відповідно, що розраховуються як числа комбінацій із  $N_a$  вузлів по  $N(O_a)$  або із  $N_b$  по  $N(O_b)$ . Застосовуючи формулу Стірлінга  $\ln N! = N \ln N - N$ , знайдемо:

$$\ln W_a = -N_a [(1 - Y_a) \ln(1 - Y_a) + Y_a \ln Y_a], \quad (3)$$

де  $Y_a = N(O_a)/N_a$  заселеність (мольна доля атомів кисню) позицій кисню вздовж осі  $a$ . Аналогічний вираз маємо і для числа способів розміщення кисню вздовж осі  $b$ :

$$\ln W_b = -N_b [(1 - Y_b) \ln(1 - Y_b) + Y_b \ln Y_b]. \quad (3a)$$

Враховуючи, що  $k_B = R/N_A$  (універсальна газова постійна,  $N_A$  число Авогадро), конфігураційна ентропія розміщення кисню в розрахунку на один моль  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  складає:

$$G_{conf} = -R (\ln W_a + \ln W_b) = -R [(1 - Y_a) \ln(1 - Y_a) + Y_a \ln Y_a + (1 - Y_b) \ln(1 - Y_b) + Y_b \ln Y_b]. \quad (4)$$

Отже, енергія Гіббса в перерахунку на один моль  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  дорівнює:

$$G = G_0(T) + x R \ln 10 + R [(1 - Y_a) \ln(1 - Y_a) + Y_a \ln(Y_a) + (1 - Y_b) \ln(1 - Y_b) + Y_b \ln(Y_b)], \quad (5)$$

де  $x$  індекс вмісту кисню в базисних площинах  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

Тепер введемо у розгляд парні взаємодії атомів кисню, які знаходяться у базисній площині в сусідніх позиціях вздовж осей  $a$  і  $b$ . Якщо позначимо енергію такої взаємодії на пару атомів через  $E_{ab}$ , то її внесок в енергію Гіббса на один моль складає:

$$z = Y_a Y_b E_{ab} \quad (6)$$

З урахуванням взаємодії найближчих атомів кисню в базисній площині енергія Гіббса запишеться у вигляді:

$$= o(T) + x \quad + Y_a Y_b E_{ab} + (1-Y_a) \ln(1-Y_a) + Y_a \ln(Y_a) + (1-Y_b) \ln(1-Y_b) + Y_b \ln(Y_b) . \quad (7)$$

Введемо параметр порядку:

$$= x/2 - Y_a = c - Y_a , \quad (8)$$

де для стислості подальших виразів позначили  $c = x/2$ . В тетрагональній фазі  $Y_a = Y_b = x/2$  і  $= 0$  (повне розупорядкування). При повному упорядкуванні заселяються лише позиції вздовж осі b:  $Y_a = 0$ ,  $Y_b = x$  і  $= x/2 = c$ . Взагалі в процесі упорядкування в ромбічній фазі параметр порядку знаходиться в інтервалі  $0 \leq c$ .

Введення параметру порядку дає змогу перейти до одної змінної, що пов'язана з концентраціями кисню в нееквівалентних вузлах в рівності для енергії Гіббса. Випишемо для цього вирази заселеностей через параметр порядку:

$$Y_a = c - , \quad Y_b = x - Y_a = c + \quad (9)$$

Після підстановки виразів (9) рівність (7) запишеться таким чином:

$$= o(T) + x \quad + (c^2 - z^2) E_{ab} + RT (1-c+z) \ln(1-c+z) + (c-z) \ln(c-z) + (1-c-z) \ln(1-c-z) + (c+z) \ln(c+z) . \quad (10)$$

Рівноважний розподіл атомів кисню по вузлам вздовж осей a і визначається мінімумом енергії Гіббса. Отже умовою рівноваги за даної температури T і загального вмісту кисню x (або при  $c = \text{const}$ ) є:

$$(d( )/d )_{T,c} = 0. \quad (11)$$

Диференціювання виразу (10) за параметром порядку z з подальшим прирівнюванням його до нуля дає наступне рівняння для розрахунків розподілу атомів кисню в базисній площині:

$$2 E_{ab} = RT \ln ( +c) (1-c+z)/((c-z) (1-c-z)) . \quad (12)$$

Температура тетрагонально-орторомбічного фазового переходу другого роду визначається умовою:

$$(d^2( )/d^2)_{T,c} = 0, \quad (13)$$

при  $= 0$  (повне розупорядкування при переході до тетрагональної фази). Диференціювання рівняння (12) і підстановка умови  $= 0$  приводить до наступного виразу для температури фазового переходу:

$$o-T = E_{ab} (1- ) / . \quad (14)$$

Масив експериментальних даних по залежності вмісту кисню від T і P(O<sub>2</sub>), що одержано в роботі [1], використовували в першу чергу для оцінки величини енергії парної взаємодії атомів кисню у базисній площині E<sub>ab</sub>. Для LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> знайдено E<sub>ab</sub> ≈ 17 кДж/моль. Величина E<sub>ab</sub> знаходиться у відповідності з даними

для фази  $YBa_2Cu_3O_x$  ( $E_{ab} \approx 25$  кДж/моль). Заміщення в структурі 123 ітрію на лантан призводить до зростання відстані між атомами кисню і, відповідно, до закономірного зменшення величини  $E_{ab}$ . Результатом зменшення енергії взаємодії атомів кисню в базисній площині є розширення області існування тетрагональної фази і зміщення Т-О переходу в область більш низьких температур.

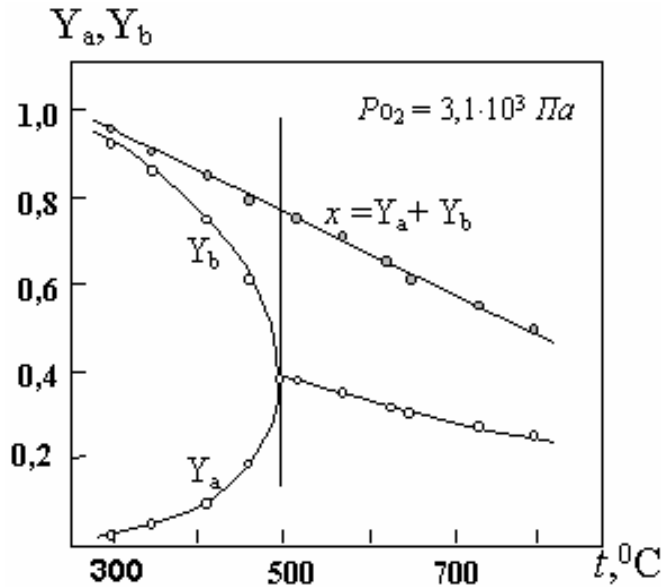


Рис. . Заселеність кисневих позицій у базисній площині  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$  при  $P(O_2) = 3,1 \cdot 10^3$  Па

нижче  $300^\circ C$ . Дійсно, повне упорядкування можливе лише при температурі абсолютного нуля.

Зупинимося тепер на можливості використання запропонованої моделі для розрахунку парціальної ентальпії кисню  $O$  в  $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Частіше за все парціальну ентальпію кисню розраховують по експериментальним залежностям  $P(O_2)$  від  $T$  при постійному вмісті кисню, виходячи з "лінійної моделі"

$$O = 0,5 \ln( p_{O_2} / (1/ ) )_x. \quad (15)$$

Розрахуємо спочатку інтегральну ентальпію  $H$  із виразу (10) для енергії Гіббса. Якщо енергія парної взаємодії атомів кисню у базисній площині не залежить від  $T$ , або залежить лінійно  $E_{ab} = E_1 + E_2 T$ , отримуємо такий результат:

$$H = d( \ln p_{O_2} / d(1/T) = H_0 + x H_1 + (c^2 - z^2) E_1, \quad (16)$$

де  $H_0 = d( \ln p_{O_2} / d(1/T)$  і  $H_1 = d( \ln p_{O_2} / d(1/T)$ .

Парціальну ентальпію знаходимо диференціюванням інтегральної ентальпії за вмістом кисню ( $d(6+x) = dx$ ):

$$O( ,x, ) = ( \ln p_{O_2} / x )_{Tx} + ( ( \ln p_{O_2} / z )_{Tx} ( z / x )_T \quad (17)$$

Похідну  $( z / x )_T$  отримаємо з рівняння (12), враховуючи, що  $c = x/2$ :

$$( z / x )_T = \frac{1}{2} z E_{ab} - z \frac{(1 - 2c)/2}{1} E_{ab} - (c - c^2 - z^2) = K, \quad (18)$$

де  $1 = ( + c)(1 - c + ) (z - c)(1 - c - )$ .

Після визначення величини  $E_{ab}$  по рівнянню (12) розраховували заселеності кисневих позицій в базисній площині. Рис.2 ілюструє результати таких розрахунків, які проводили чисельно за методом Нельдера-Міда. Слід підкреслити, що експериментальні дослідження заселеності кисневих позицій в базисній площині  $LaBa_2Cu_3O_x$  до теперішнього часу не проводилися. Результати розрахунків показують, що повне упорядкування атомів кисню в базисній площині не відбувається навіть при досягненні максимального вмісту кисню ( $6 + x = 7$ ) при температурах

Похідні  $(\partial H_0 / \partial x)_{T,x}$  і  $(\partial H_0 / \partial z)_{T,x}$  знаходимо безпосереднім диференціюванням виразу (16). Остаточо знаходимо вираз для парціальної ентальпії кисню:

$$H_0 = H_1 + E_1(c - 2K), \quad (19)$$

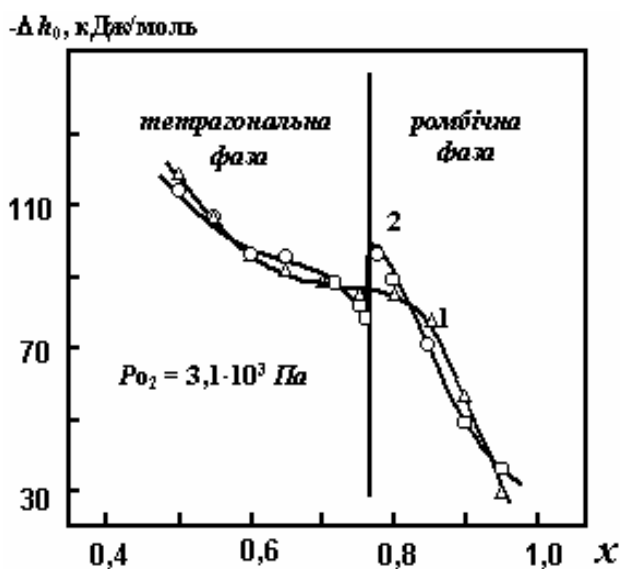


Рис. . Залежності парціальної ентальпії від вмісту кисню при  $P_{O_2} = 3,1 \cdot 10^3$  Па. 1 лінійна 2 статистико-термодинамічна модель

де  $H_1$  ентальпія входження кисню до базисної площини (без урахування парних взаємодій) залежність її від температури враховували у виді параболічного багаточлена  $H_1 = A_1 + A_2 T + A_3 T^2$ , де параметри  $A_1, A_2, A_3$  знаходили чисельною обробкою експериментальних залежностей по методу Нельдера-Міда.

Розрахована залежність парціальної ентальпії кисню від його вмісту (рис.3) відповідає фазовим переходам типу порядок-непорядок. Дійсно, фазові переходи другого роду супроводжуються немонотонною зміною других похідних енергії Гіббса, у тому числі і парціальної ентальпії кисню. Можна

показати, що доданок  $E_1 K$  у виразі (19), що дорівнює нулю в тетрагональній фазі ( $K = 0$ ), не дорівнює нулю в ромбічній фазі навіть коли  $K = 0$ . Тому в області переходу тетрагональної фази в ромбічну спостерігається стрибок, що моделює -екстремум, пов'язаний з енергією взаємодії атомів кисню в базисній площині  $LaBa_2Cu_3O_x$ .

### Література

1. Приседский В.В., Удодов И.А.  $P(O_2)$ -T фазовый разрез диаграммы купрата бария-лантана  $LaBa_2Cu_3O_x$  // Украинский химический журнал, 2002. Т. 68 № 2. с. 98–101.
2. Мержанов И.А., Дегтярев С.Ф. Термодинамика фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ . Упорядочение кислорода и фазовый переход тетрагональной структуры в ромбическую // Сверхпроводимость: физика, химия, технология, 1990. Т. 3 N 2. С. 279–283.
3. Дегтярев С.Ф. Термодинамика фазы  $YBa_2Cu_3O_{6+z}$ . Получение самосогласованного набора термодинамических функций при температуре выше  $350^\circ C$  // Сверхпроводимость: физика, химия, технология, 1990. Т. 3 N 2. С. 284–290.
4. Приседский В.В., Михеенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в  $YBa_2Cu_3O_x$ . // Физ. низких температур, 1989. Т. 15 № 1. С. 8–16.

© Удодов І О Приседський В В