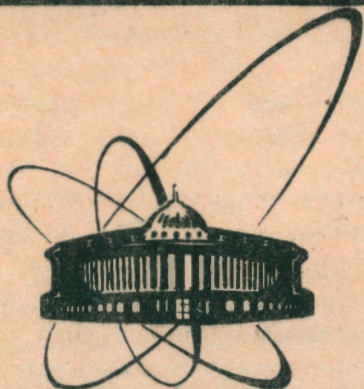


91-340



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-91-340

А.М.Балагуров, Н.В.Выюнг, Ч.А.Куан,
Л.К.Куи, Ф.К.Чиеу

ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА
В КЕРАМИКЕ $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$
ПРИ НАГРЕВАНИИ

1991

1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс диффузии кислорода в несверхпроводящий материал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO) ($\delta \ll 1$) играет крайне важную роль. С ним связаны увеличение содержания и упорядочение кислорода в плоскости CuO_2 , что в свою очередь контролирует концентрацию и распределение заряда между неактивным $\text{BaO-CuO}_2\text{-BaO}$ и активным $\text{CuO}_2\text{-Y-CuO}_2$ слоями и тем самым влияет на температуру перехода T_c в сверхпроводящее состояние ^{/1/}.

Эффективность этого процесса определяют, в основном, три фактора:

1. Величина термодинамически равновесного содержания кислорода $\delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{\text{O}_2})$, которая зависит от температуры отжига $T_{\text{отж}}$ и парциального давления кислорода P_{O_2} . Сейчас уже известно, что в области $T \leq 400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} > 10^{-1}$ атм $\delta_{\text{рав}}$ почти не зависит от $T_{\text{отж}}$ и P_{O_2} и близка к 0.9. После 400°C $\delta_{\text{рав}}$ начинает быстро уменьшаться.

2. Диффузионная способность D , которая слабо зависит от давления P_{O_2} , но зависит от самой величины δ и поэтому сложным образом изменяется с температурой ^{/2/}.

3. Продолжительность процесса диффузии, которая зависит в основном от размера гранул.

Эти факторы в своем сочетании определяют увеличение величины δ от исходного значения δ_0 до равновесного $\delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{\text{O}_2})$, и распределение атомов кислорода по позициям $04(0, 1/2, 0)$ и $05(1/2, 0, 0)$ в элементарной ячейке.

Известно, что образцы, обладающие δ в интервале $0.8 \div 1$ и высокой степенью упорядоченности $\mu(05)/\mu(04) \ll 1$ (μ -заселенность), являются хорошими сверхпроводниками с $T_c \approx 90$ К, $\Delta T \leq 1$ К. Для получения таких образцов, изготовленные в результате синтеза при 950°C материалы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\approx 6.1}$ подтверждаются отжигу при $T_{\text{отж}} = 300 \div 450^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода или на воздухе. Такой отжиг обеспечивает высокое значение $\delta_{\text{рав}}$ и при нем не происходит химического разложения образца на исходные компоненты.

Проблеме диффузии кислорода в YBCO посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные работы ^{/3-13/}, однако до сих пор не завершено ее единое описание и наблюдается большой разброс в количественной оценке характерных параметров процесса. Например, при исследовании диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ гравиметрическим методом ^{/12/} при $T_{\text{отж}} \leq 500^\circ\text{C}$ для энергии активации получено $E \approx (1.25 \pm 0.05)$ эВ. Измерения сопротивления образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$ в зависимости от времени отжига ^{/13/} при $T_{\text{отж}} = 215 \div 366^\circ\text{C}$ дали значение $E = (0.9 \pm 0.1)$ эВ. В ^{/14/} на основе результатов кинетического анализа данных работы ^{/2/} по поглощению кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ при $T = 0 \div 700^\circ\text{C}$ под давлением $P_{\text{O}_2} = 1.4 \div 10.7$ атм показано, что в тетрагональной фазе имеют место две стадии диффузии, первая соответствует $E = 0.14$ эВ, а вторая - 0.6 эВ. Поэтому представляется необходимым дальнейшее изучение явлений в YBCO, происходящих при сравнительно низкой температуре ($T \leq 500^\circ\text{C}$) нагрева.

В данной работе проведено исследование процесса увеличения содержания кислорода при нагревании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ от $T_{\text{нач}} = T_{\text{ком}}$ до $T_{\text{кон}} = 350^\circ\text{C}$ с постоянной скоростью и дано его феноменологическое описание, на основе которого обсуждается эффективность диффузии при таком режиме нагревания.

2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Образцы готовились по стандартной керамической технологии. После синтеза при 950°C они быстро охлаждались до комнатной температуры. Эти исходные образцы нагревались от $T_{\text{ком}}$ до 350°C с постоянной скоростью $v = 0.5$ (образец K1), 1.0 (образец K2), 2.0 (образец K3) и $3.0^\circ\text{C}/\text{мин}$ (образец K4) с последующей закалкой. Для сравнения один из исходных образцов (образец C1) отжигали при 350°C в течение 10 часов. Все отжики были проведены в потоке кислорода со скоростью 100 мл/мин. Качество образцов проверялось измерением температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 1).

Структурные параметры уточнялись по нейтронным дифракционным спектрам, измеренным на установке ДН-2 на реакторе ИБР-2 по методу времени пролета /15/ импульсном

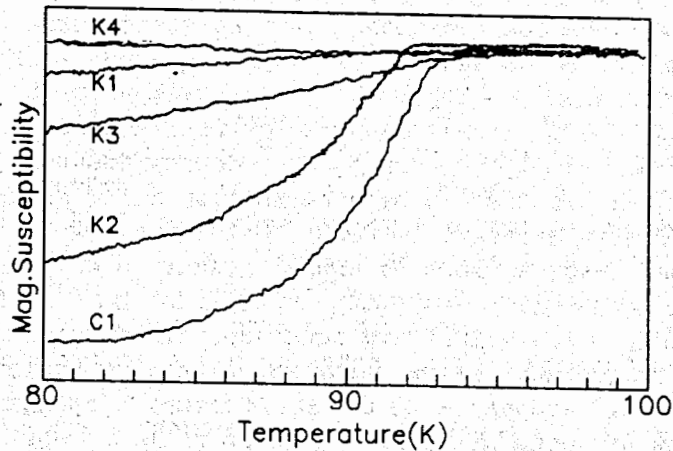


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследуемых образцов.

Исходные образцы находились в тетрагональной фазе (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = b = 3.860(6) \text{ \AA}$, $c = 1.790(2) \text{ \AA}$ и содержанием кислорода в формульной единице, близким к 6.1.

При нагревании, в зависимости от величины v , содержание кислорода δ увеличивалось и соответственно изменялись параметры ячейки. Структурные данные образцов представлены в таблице 1. Они подтверждают известную связь между содержанием кислорода δ и параметром c ячейки /3/.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе /14/ была обоснована применимость одномерной модели для изучения процесса диффузии кислорода при отжиге керамики UVO . Можно использовать эту модель и для описания

увеличения содержания кислорода δ в образце UVO с исходным δ_0 при его нагревании от $T_{нач}$ до $T_{кон}$. Сделаем следующие допущения:

1. Равновесное содержание кислорода $\delta_{рав}(T, P_{O_2})$ при $T_{отж} \leq 400^\circ\text{C}$ не зависит от $T_{отж}$ и P_{O_2} .

2. Содержание кислорода δ при $T > 400^\circ\text{C}$ меняется по ходу кривой $\delta_{рав}(T, P_{O_2})$. Такое поведение наблюдается на практике /16/, если размер гранул порядка $\approx 1 \mu\text{м}$ и скорость нагревания $\approx 1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов (уточнены по методу Ритвельда). Среднеквадратичные ошибки параметров составляют ± 0.02 для c , ± 0.007 для a, b и ± 0.03 для факторов μ

Об- ра- зец	Режим отжига	R- факт. %	Параметры ячейки			Содержания кислорода	
			$a(\text{ \AA})$	$b(\text{ \AA})$	$c(\text{ \AA})$	$\mu(04)$	$\mu(05)$
C1	350°C , $O_2, 10\text{ч}$.	4.7	3.820	3.885	11.69	0.91	0.00
K1	$v=0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ O_2	4.8	3.824	3.881	11.68	0.81	0.07
K2	$v=1^\circ\text{C}/\text{мин}$ O_2	5.2	3.821	3.884	11.68	0.86	0.00
K3	$v=2^\circ\text{C}/\text{мин}$ O_2	5.4	3.826	3.874	11.70	0.63	0.00
K4	$v=3^\circ\text{C}/\text{мин}$ O_2	6.2	3.829	3.870	11.70	0.52	0.00
Ис- ход.		7.8	3.861	3.861	11.79	0.12	

Зависимость, описывающая температурный ход увеличения содержания кислорода $\delta(T)$, имеет вид ^{/14/}.

$$\delta(T) = \delta_0 + (\delta_{\text{рав}} - \delta_0) * \frac{2}{L} * \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n * \text{erfc} \frac{n*L+x}{2\sqrt{y}} dx, \quad (1)$$

где
$$y(T) = \int_{T_{\text{нач}}}^T D(T') dT', \quad (2)$$

$$T' = T_{\text{нач}} + vt, \quad (3)$$

L - длина диффузии, t - время отжига.

Выражение (1) всегда имеет место при $T \leq 400^\circ\text{C}$ (на основе первого допущения) и справедливо при $T > 400^\circ\text{C}$, вследствие второго допущения.

На рис. 2 вместе с результатом ТГА-измерений из работы ^{/16/} представлена кривая, вычисленная по (1) и выраженная в процентном изменении веса для однофазного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ^{/17/}. При этом предполагалось, что

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E}{K(T_{\text{нач}} + vt)} \right). \quad (4)$$

Значения D_0 и E были взяты из ^{/14/} и равны $D_0 = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, $E = 0.6 \text{ эВ}$. Получено хорошее совпадение между вычисленной кривой и экспериментальными данными, если L равно $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

Видно, что выражение (1) описывает поведение кривой $\delta(T)$ при нагревании достаточно хорошо. В дальнейшем мы используем его для оценки характеристических параметров процесса диффузии кислорода в YBCO при нагревании.

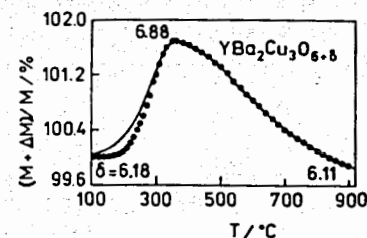


Рис. 2. Изменение содержания кислорода в процессе нагревания YBCO: Точки - результат ТГА-измерений ^{/16/}, $v = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$. Сплошная кривая - вычисленные по (1), выраженные в процентном изменении веса исходного состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,18}$, $L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $D_0 = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, $E = 0.6 \text{ эВ}$.

Из табл. 1 видно, что в образце С1 после длительного отжига содержание кислорода достигло равновесного значения $\delta = 0.91$ и установилась полная упорядоченность $\mu(05)/\mu(04) \approx 0$. В образцах К1 - К4 δ увеличилось от исходного значения δ_0 до конечного $\delta(T_{\text{кон}}, v)$, которое зависило от $T_{\text{кон}}$ и скорости v и от коэффициента диффузии D в температурном интервале от $T_{\text{нач}}$ до $T_{\text{кон}}$. Такие зависимости могут быть выражены через формулы (1) (2) и (4).

В табл. 2 представлены результаты вычисления величины интеграла y из выражения (1) для $T = 350^\circ\text{C}$, при этом были использованы экспериментальные значения δ ($T = 350^\circ\text{C}$) (см. табл. 1) и конкретная скорость нагревания v . Расчет проведен для $\delta_{\text{рав}} = 0.9$, $\delta_0 = 0.1$ и трех значений $L = 1, 10$ и 50 мкм . Оказывается, что для фиксированной величины длины диффузии L величина y остается почти постоянной, не зависящей от скорости нагревания v в ее заданном интервале. Если выразить температурную зависимость $D(T)$ формулой (4), то с

Таблица 2. Результаты вычислений интеграла y по (1) и энергии активации E по (2) и (4)

L (см)	δ при 350°C	v (°C/мин)	y при 350°C	E (эВ)		
				для D_0 (см ² /сек) * 10 ⁴		
				350	40	2.1
10 ⁻⁴	0.88	0.5	1.81 * 10 ⁻¹¹	1.09	0.98	0.84
	0.86	1.0	3.35 * 10 ⁻¹¹	1.06	0.95	0.81
	0.63	2.0	2.94 * 10 ⁻¹¹	1.06	0.96	0.81
	0.52	3.0	2.68 * 10 ⁻¹¹	1.06	0.96	0.82
10 ⁻³	0.88	0.5	1.80 * 10 ⁻⁹	0.86	0.75	0.61
	0.86	1.0	3.35 * 10 ⁻⁹	0.83	0.72	0.58
	0.63	2.0	2.94 * 10 ⁻⁹	0.84	0.73	0.59
	0.52	3.0	2.68 * 10 ⁻⁹	0.84	0.74	0.59
5 * 10 ⁻³	0.88	0.5	4.50 * 10 ⁻⁸	0.70	0.60	0.46
	0.86	1.0	8.40 * 10 ⁻⁸	0.67	0.57	0.43
	0.63	2.0	7.33 * 10 ⁻⁸	0.73	0.62	0.48
	0.52	3.0	6.68 * 10 ⁻⁸	0.73	0.63	0.48

помощью (2) при $T_{нач} = 20^\circ\text{C}$ и $T = 350^\circ\text{C}$ можно оценить усредненную энергию активации E в температурном интервале $20 \div 350^\circ\text{C}$. Для определения E предэкспоненциальный коэффициент D_0 (см²/сек) полагался равным 0.035 , ^{/11/} $4 \cdot 10^3$ ^{/18/}, $2.1 \cdot 10^4$ ^{/14/}, эти значения охватывают разброс величины D_0 , имеющийся в литературе.

Полученные значения энергии активации свидетельствуют о том, что наблюдаемый разброс ее значений в литературе тесно связан с неопределенностью двух факторов L и D_0 , которые не могут быть определены непосредственно. В принципе, для более точного определения трех независимых характеристик процесса диффузии L , D_0 и E можно использовать метод наименьших квадратов по результатам измерений δ в большом интервале температур с использованием какой-либо модели, одной из

которых может быть выражение (1).

Из наших данных следует, что предпочтительное значение длины диффузии L находится в интервале $1 \div 50$ мкм, так что из-за неопределенности величины D_0 энергия активации оценивается в интервале $0.45 \div 1.0$ эВ. Однако в работах ^{/2,14/} при исследовании временной зависимости диффузии кислорода в УВСО при отжиге в интервале $150 \div 500^\circ\text{C}$ было показано, что в основном коэффициент D в тетра-фазе УВСО есть:

$$D \text{ (см}^2\text{/сек)} = (0.84 \div 3.4) \cdot 10^{-4} \exp \frac{-0.6 \text{ эВ}}{KT} \quad (5)$$

В нашем случае, если взять $D_0 \approx 2.1 \cdot 10^{-4}$ см²/сек, мы получаем E , равную $0.45 \div 0.8$ эВ, охватывающую данное значение 0.6 эВ.

4. ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс диффузии кислорода в $\text{Uba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при нагревании образцов с постоянной скоростью.

2. На основе полученных результатов, а также результатов исследования временных характеристик диффузии кислорода в ходе отжига при постоянной температуре ^{/14/} можно заключить, что при $T \leq 500^\circ\text{C}$ для коэффициента D справедлива формула (5).

3. Из-за неопределенности значения длины диффузии нельзя непосредственно определить обе характеристики процесса диффузии - D_0 и E . Оценку величин L , D_0 и E можно получить только обрабатывая значения δ , измеренные в широком интервале температур по методу наименьших квадратов с использованием какой-либо модели, одной из которых может быть выражение (1).

В заключение отмечаем, что в кинетическом режиме диффузии (т.е. при нагревании или охлаждении образцов) наблюдается некая неравновесная неупорядоченность атомов кислорода по оси a и b в базовой плоскости $a-b$, которая может быть объяснена в рамках вакансионного механизма диффузии кислорода в УВСО.

Детальное изучение процесса установления такой неупорядоченности в кинетическом режиме диффузии будет представлено в следующей работе.

Литература

1. John B. Goodenough.- Supercond. Sci. Technol., 1990, vol. 3, pp. 26-37.
2. А. А. Степанов и др. - Сверхпроводимость : Ф., Х., Т., 1990, т.3, N 1, стр. 119-124.
3. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундамент. и прикл. исслед.- Сб. статей, под ред. А. А. Киселева. Л., Машиностроение, 1990, вып.1, стр.214.
4. H. Bakker et al.- Physica C, 1989, vol.157, pp. 25-36.
5. X. M. Xie et al.- Phys. Rev. B, 1989, vol. 40, N 7,
6. H. Shaked et al.- Phys. Rev. B, 1989, vol.39, N 10, pp. 7363-7366.
7. Jeffery L. Tallon.- Phys. Rev. B, 1989, vol.39, N 4, pp. 2784-2787.
8. Xie Sike et al.- Supercond. Sci. Technol., 1989, v. 2, p. 122-124.
9. С. А. Дектярев.- Сверхпроводимость : Ф., Х., Т., 1990, т.3, N 2, стр.269-278.
10. K. N. Tu et al.- Phys. Rev. B, 1988, v.38, N 7, pp. 5118-5121.
11. K. N. Tu et al.- Phys. Rev. B, 1988, vol.39, N 1, p. 304-314.
12. L. T. Shi and K. N. Tu.- Appl. Phys. Lett., 1989, v. 55, N 13, pp. 1351-135.
13. G. Ottaviani et al.- Phys. Rev. B, 1989, vol. 39, N 13, pp.9069-9073.
14. Н. В. Вьюнг.- Сообщение ОИЯИ, P17-91-341, Дубна, 1991.
15. А.М. Балагуров et al.- JINR Rapid Comm., 1988, N 4 [30] pp. 38-48.
16. John B. Goodenough, A. Manthiram.- Inter. J. Mod. Phys. B, 1988, vol.2, N 3&4, pp. 379-391.
17. H. E. Horng et al.- Physica C158, 1988, pp. 480-484.
18. Т. Е. Оськина и др. - Сверхпроводимость : Ф. Х. Т., 1989, т.2, N 3, стр 24-29, 1988.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 июля 1991 года.

Балагуров А.М. и др.

P17-91-340

Диффузия кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$
при нагревании

Исследован процесс диффузии кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при ее нагревании от $T_{комн}$ до $350^\circ C$ с постоянной скоростью $v=0,5; 1; 2$ и $3^\circ C/мин$. Показано, что изменение содержания кислорода в исходном образце $YBa_2Cu_3O_6$ описывается одномерной моделью диффузии. Подтверждено, что в тетра-фазе при $T \leq 500^\circ C$ коэффициент диффузии имеет вид $D (cm^2/c) = (0,84 \div 3,4) * 10^{-4} \exp(-0,6 \text{ эВ/КТ})$.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод авторов

Balagurov A.M. et al.

P17-91-340

Oxygen Diffusion in $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -Ceramics by Heating

The oxygen diffusion in $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ -ceramics by heating the samples from room temperature to $350^\circ C$ with constant rate $v=0.5, 1, 2$ and $3^\circ C/min$ was investigated. It has been shown, that the oxygen uptake in initial sample $YBa_2Cu_3O_6$ can be described by the one-dimensional diffusion model. The diffusion coefficient in the tetra-phase at $T \leq 500^\circ C$ is confirmed to be $D (cm^2/sec) = (0.84 \div 3.4) * 10^{-4} \exp(-0.6 \text{ eV/KT})$.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1991