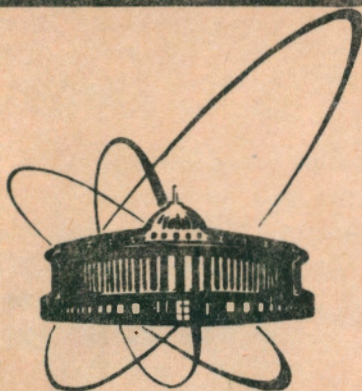


91-341



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
Дубна

P17-91-341

Н. В. Выюнг

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА  
В КЕРАМИКЕ  $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

1991

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводящие свойства соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (YBCO) сильно зависят от концентрации и степени упорядочения атомов кислорода в  $\text{Cu}(1)$ -плоскости, которые устанавливаются в результате диффузии при отжиге образцов при заданных температуре отжига  $T_{\text{отж}}$  и парциальном давлении кислорода  $P_{\text{O}_2}$  в течение времени отжига  $t_{\text{отж}}$ .

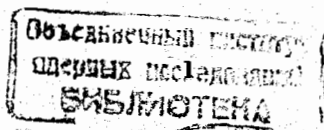
Изучению процесса диффузии кислорода в YBCO посвящено большое число экспериментальных /1-15/ и теоретических /16-26/ работ. Последние, в основном, связаны с определением равновесной концентрации кислорода при заданных температуре и давлении кислорода. Диффузия кислорода в YBCO была описана Баккером и др. /16-17/, С.М.Си и др. /23/. В этих работах авторы дали количественные оценки квазиравновесных значений коэффициентов диффузии  $D$ , которые являлись нижним пределом, соответствующим ситуации, когда диффузия почти прекращается.

Представляет большой интерес рассмотреть промежуточные стадии процесса диффузии кислорода в YBCO, когда концентрация кислорода по ходу отжига постепенно увеличивается с  $\delta \approx 0$  до своего равновесного, зависящего от  $T_{\text{отж}}$  и  $P_{\text{O}_2}$ , значения  $\delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{\text{O}_2})$ .

В настоящей работе полученные аналитические формулы, позволяющие описать кинетику кислородного обмена в YBCO в процессе отжига при заданных  $T_{\text{отж}}$  и  $P_{\text{O}_2}$ . Результаты вычислений сравниваются с экспериментальными данными работы А.А.Степанова и др. /15/, на основе чего выполнены количественные оценки коэффициента диффузии кислорода  $D$  в зависимости от  $T_{\text{отж}}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  и  $t_{\text{отж}}$ .

## 2. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ

Рассмотрим керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  с исходным значением  $\delta_0 \approx 0$  как гранулированную систему. Предположим, что в первый



момент отжига системы при заданных  $T_{отж}$  и  $P_{O_2}$  на монослойной поверхности каждой гранулы мгновенно устанавливается  $\delta_{рав}(T_{отж}, P_{O_2})$ . Это предположение естественно, поскольку механизм диффузии кислорода в УВСО является вакансионным /23/, т.е. в первый момент происходит самым интенсивным образом. Для поверхностного слоя градиент концентрации кислорода зависит только от  $P_{O_2}$  и  $\delta_0$ , в то время как для остальных объемных частей он зависит от  $\delta_0$  и установившегося на поверхности значения  $\delta_{рав}(T_{отж}, P_{O_2})$ . Таким образом, можно рассматривать процесс диффузии кислорода в УВСО как совокупность параллельных процессов диффузии кислорода в каждой изолированной грануле, имеющей поверхностное значение  $\delta = \delta_{рав}(T_{отж}, P_{O_2})$ , которое поддерживается внешней окружающей средой.

Согласно С. М. Си и др. /23/, процесс диффузии в грануле состоит из последовательных элементарных актов диффузии в  $Cu(1)$ -плоскости вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  элементарной ячейки. Поскольку каждая гранула состоит из блоков монокристаллитов, то, разумеется, путь, по которому диффундирует кислород является зигагообразным, меняющимся от гранулы к грануле и не поддается точному определению. Определим длину пути диффузии в образце как усредненную по всем гранулам эффективную длину  $L_3$ .

В общем случае, так как система УВСО не остается однородной в процессе отжига, ее физические свойства и структура меняются в течение времени  $t_{отж}$  по мере увеличения  $\delta$  от исходного  $\delta_0$  до своего равновесного значения  $\delta_{рав}(T_{отж}, P_{O_2})$ , коэффициент диффузии  $D$  должен быть функцией от текущей концентрации кислорода  $\delta(x, t)$ . В рамках вакансионного механизма диффузии /23/ понятно, что в тетра-фазе  $D$  слабо зависит от концентрации кислорода, он уменьшается при переходе образца из тетра- в орто-фазу. В орто-фазе  $D$  постепенно уменьшается по мере увеличения значения  $\delta$  и приближается к нулю при стремлении  $\delta$  к единице.

Изменение концентрации кислорода в результате процесса диффузии связано в основном с быстрыми элементарными актами

диффузии, причем для сравнения с экспериментальными данными используется концентрация усредненная от текущей  $\delta(x, t)$  по длине диффузии. Поэтому вместо  $D(x, t)$  можно взять усредненный по длине диффузии коэффициент  $D$ , зависящий только от времени.

На основе всего вышесказанного диффузия кислорода в керамике УВСО может быть рассмотрена как одномерная диффузия по длине  $L_3$  с характерным коэффициентом  $D(t)$ . Она описывается следующим уравнением :

$$\frac{\partial \delta(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 \delta(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

с краевыми условиями :

$$\delta(x, t=0) = \delta_0, \quad (2)$$

$$\delta(x=0, t) = \delta(x=L_3, t) = \delta_{рав}(T_{отж}, P_{O_2});$$

здесь, кроме упомянутых обозначений,  $t$ -текущее время диффузии (или отжига),  $x$  - текущая координата по длине  $L_3$ .

После решения уравнения (1) и усреднения по длине  $L_3$  :

$$\delta(t) = \frac{1}{L_3} \int_0^{L_3} \delta(x, t) dx, \quad (3)$$

получаем окончательное выражение, описывающее зависимость концентрации кислорода  $\delta$  от продолжительности отжига :

$$\frac{\delta(t) - \delta_0}{\delta_{рав} - \delta_0} = \frac{2}{L_3} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{L_3} \operatorname{erfc} \frac{n \cdot L_3 + x}{2 \sqrt{y}} dx, \quad (4)$$

$$\text{где } y = \int_0^t D(t') dt'. \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) следует, что в течение времени отжига концентрация увеличивается с исходного значения  $\delta_0$  до предельного  $\delta_{рав}(T_{отж}, P_{O_2})$ . Промежуточные значения  $\delta(t)$  зависят от величины  $L_3$  (которая зависит от технологических характеристик образца таких, как размер гранулы, плотность таблетки, степень текстуры и т.д.) и от коэффициента  $y$ , который есть интеграл от  $D$  по текущему времени отжига  $t$ .

Последнее обстоятельство означает, что временная зависимость величины  $\delta(t)$  должна отражать состояние исследуемого образца, иными словами, она является макроскопическим проявлением микроскопического взаимодействия  $v_1, v_2, v_3$  /16-22/ между атомами в  $\text{Cu}(1)$ -плоскости. Действительно, в [7, 8] наблюдались скачкообразные изменения наклона на ТГА-кривых при нагревании  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.18}$  и охлаждении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  через точку тетра-орто-перехода. В работе /6/ были четко выявлены два наклона кривых изменения сопротивления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$  при отжиге в атмосфере кислорода при  $T_{\text{отж}} = 215-366^\circ\text{C}$ . А. А. Степанов и соавторы /15/ исследовали кинетику кислородного поглощения в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  в интервале температур  $150 \div 700^\circ\text{C}$  и при давлении кислорода  $1,4 \div 10,7$  атм. Были обнаружены две стадии поглощения кислорода в тетра-фазе, третья стадия происходит в орто-фазе и с уменьшенной скоростью.

В следующей части мы пытаемся описать результаты работы /15/ в рамках изложенной выше одномерной диффузионной модели.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны полученные в /15/ данные по зависимости  $\delta$  от  $\sqrt{t}$  в процессе отжига порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  при  $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4,1$  атм (кривая 1);  $400^\circ\text{C}$ ,  $4,3$  атм (кривая 2);  $600^\circ\text{C}$ ,  $4,3$  атм (кривая 3) и  $700^\circ\text{C}$ ,  $8,9$  атм (кривая 4). Эти кривые делятся на три участка в шкале  $\sqrt{t}$ , на которых наклон кривой имеет различное значение: он постоянен на двух первых участках, а на третьем - меняется со временем. Используя выражения (4) и (5), оценим значение этих наклонов  $\Delta$  на каждом участке  $i$ :

$$\Delta_i = \lim_{\sqrt{t} \rightarrow 0} \frac{d\delta}{d\sqrt{t}} = (\delta_{\text{рав}} - \delta_{oi}) * 4 * \sqrt{D_i} / \sqrt{\pi} / L_3, \quad (6)$$

где  $D_i$  и  $\delta_{oi}$  - соответствующие значения коэффициента  $D$  и  $\delta_0$  на  $i$ -участке ( $i=1,2,3$ ). Вследствие непрерывности кривой  $\delta_{oi} = \delta(\sqrt{t}_{i-1})$ . Для наглядности указанное поведение схематически показывается на рис. 2.

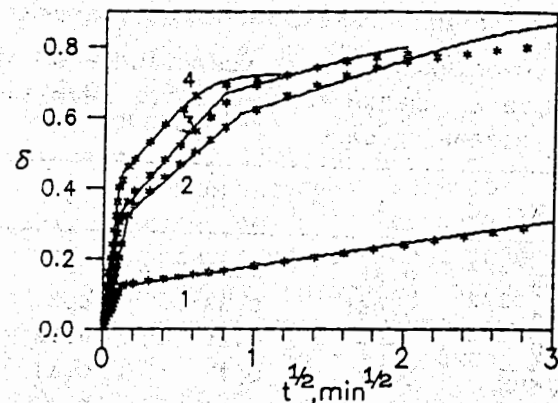


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ :  
 1. -  $200^\circ\text{C}$ ,  $4,1$  атм; 2. -  $400^\circ\text{C}$ ,  $4,3$  атм;  
 3. -  $600^\circ\text{C}$ ,  $4,3$  атм; 4. -  $700^\circ\text{C}$ ,  $8,9$  атм;  
 точки - экспериментальные данные, взятые из работы /15/, сплошные кривые - значения, вычисленные по (7) с параметрами, приведенными в таблице 1.

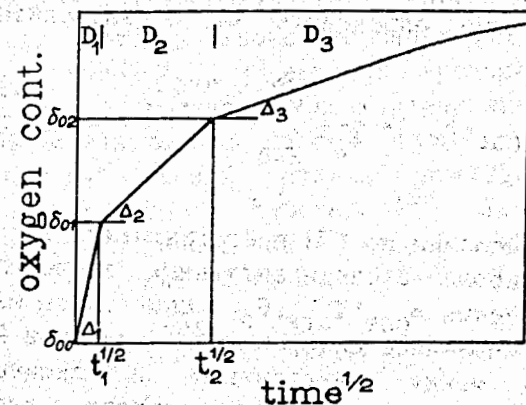


Рис. 2. Поведение кривой поглощения кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ .

Таблица 1. Используемые параметры (см. обозначения на рис. 2) для вычисления кривых, представленных на рис. 1. Даны также оценки коэффициентов диффузии  $D_i$  для трех стадий процесса

Кривые	1	2	3	4
$\Delta_1$ /мин <sup>-1/2</sup>	0,98	1,95	3	4
$\Delta_2$ /мин <sup>-1/2</sup>	0,065	0,38	0,5	0,48
$\Delta_3$ /мин <sup>-1/2</sup>	---	0,14	0,12	---
$\sqrt{t_1}$ / $\sqrt{\text{мин}}$	0,12	0,17	0,11	0,11
$\sqrt{t_2}$ / $\sqrt{\text{мин}}$	---	0,90	0,80	---
$L_3$ /см	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$\delta_{\text{рав}}$	0,93	0,90	0,82	0,72
$D_1$ /см <sup>2</sup> /сек	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$
$D_2$ /см <sup>2</sup> /сек	$8,4 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
$D_3$ /см <sup>2</sup> /сек	---	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	---

Из (6) можно определить  $D_i$  и вычислить  $\delta_i(\sqrt{t})$  по формуле

$$\delta_i(\sqrt{t}) = \delta_{oi} + (\delta_{\text{рав}} - \delta_{oi}) \cdot \frac{2}{L_3} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{L_3} \text{erfc}\left(\frac{n \cdot L_3 + x}{2 \cdot \sqrt{D_i} \cdot \sqrt{t_i}}\right) dx \quad (7)$$

(результаты вычислений по (7) представляются также на рис. 1). При вычислении кроме экспериментальных значений параметров  $\delta_{oi}$ ,  $t_i$ ,  $\Delta_i$  значения  $\delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{O_2})$  были взяты из /19/. Для  $L_3$  мы взяли обоснованное авторами /15/ значение 20 мкм.

Совпадение между вычисленными и экспериментальными кривыми оказывается хорошим. Все параметры для вычислений представляются в таблице 1.

На основе полученных результатов поведение зависимости  $\delta$  от времени отжига в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  можно описать в рамках

простого диффузионного уравнения. В начале отжига, когда исходная концентрация мала  $\delta_{o1} \approx 0$ , атомы кислорода из окружающей среды очень интенсивно диффундируют в образец с  $D=D_1$ , образуя в этот период слабый твердый раствор  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 - \text{кислород}$ . С увеличением  $\delta$  до определенного значения, равного  $\delta_{o2}$ , повышается степень упорядочения кислорода в  $\text{Cu}(1)$ -плоскости, которая как и по /15/ связана с появлением сверхструктур /7,27/, и происходит изменение коэффициента  $D$ . С этого момента ( $t_1$ ) диффузия кислорода происходит как в однородную среду с характерным коэффициентом  $D_2$  и с исходным значением  $\delta_{o2}$ . Наконец, при продолжающемся увеличении  $\delta$  происходит тетра-орто-переход, при котором  $D$  опять скачкообразно уменьшается с последующим постепенным уменьшением в установившейся орто-фазе до нуля по мере стремления  $\delta$  к единице. О последнем обстоятельстве свидетельствует превышение вычисленных значений над экспериментальными (см. кривую 2), хотя точность эксперимента на третьем участке не дает возможности судить подробно о концентрационной зависимости коэффициента  $D$  в орто-фазе.

Исследуемая система  $\text{YBCO}$  является открытой по отношению к окружающей среде, поэтому кроме температуры отжига  $T_{\text{отж}}$  на установление значения  $\delta_{\text{рав}}$  и на ход процесса диффузии, т.е. на коэффициент  $D$ , должно влиять парциальное давление кислорода. Как упомянуто во второй части, это влияние является сильным на первой стадии диффузии, что и действительно наблюдалось в работе /15/. Там же дана следующая зависимость величины скачка  $\Delta x_{\text{СК}}$  (то же, что  $\delta_{o2}$  в данной работе) в интервале температур 200-700°C и давления 1,4 - 10,7 атм:

$$\Delta x_{\text{СК}} = \delta_{o2} = 0,5 \cdot (P_{O_2}^{1/2} - C) \cdot \exp(-E_{\text{СК}}/kT); \quad (8)$$

здесь  $E_{\text{СК}} = (0,07 + 0,01) \text{ эВ}$

и  $C \approx 0,7 \text{ атм}^{1/2}$ .

Из (6) следует

$$\delta_{O_2} = \delta_{\text{рав}}(T_{\text{отж}}, P_{O_2}) * 4 * \sqrt{D_1} * \sqrt{\epsilon_1} / \sqrt{\pi} / L_3. \quad (9)$$

Сравнивая (8) и (9), получаем следующую зависимость  $D_1$  от температуры и давления в указанных интервалах :

$$D_1 (\text{см}^2/\text{сек}) = (2,3 \div 4,6) 10^{-7} (\sqrt{P_{O_2}(\text{атм})} - 0,7)^2 \exp \frac{-0,14 (\text{эВ})}{kT}. \quad (10)$$

На втором участке, наклон  $\Delta_2$  не зависит от давления  $P_{O_2}$  и в интервале температур  $150 \div 500^\circ\text{C}$  выражается следующим образом <sup>/15/</sup>:

$$\Delta_2 = 80 * \sqrt{\epsilon} * \exp (-0,3 (\text{эВ}) / kT). \quad (11)$$

Аналогично, с помощью (6) и (11) имеем

$$D_2 (\text{см}^2/\text{сек}) = (0,84 \div 3,4) \cdot 10^{-4} * \exp \frac{-0,6 (\text{эВ})}{kT}. \quad (12)$$

#### 4. ВЫВОДЫ

1/ Дано описание процесса диффузии кислорода в YBCO-керамике при отжиге при заданных  $T_{\text{отж}}$  и  $P_{O_2}$ .

2/ Показано, что результаты работы <sup>/15/</sup> по исследованию кинетики кислородного обмена в  $YBa_2Cu_3O_6$  хорошо описываются полученными формулами.

3/ В процессе диффузии кислорода из окружающей среды в  $YBa_2Cu_3O_6$  состояние исследуемого материала происходит три стадии :

а - Образование твердого раствора  $YBa_2Cu_3O_6$  - кислород <sup>/15/</sup>, имеющего тетрагональную структуру, в котором коэффициент диффузии  $D_1$  в интервале температур  $200 \div 700^\circ\text{C}$  и давления кислорода  $1,4 \div 10,7$  атм выражается формулой (10).

б - Дальнейшее развитие системы в тетра-фазе, неупорядоченной по цепочкам Cu-O. В этой фазе коэффициент  $D_2$  оценивается выражением (12).

в - После тетра-орто-перехода, в орто-фазе коэффициент диффузии оказывается меньше, чем в тетра-фазе и постепенно уменьшается до нуля с достижением идеальной орто-фазы  $YBa_2Cu_3O_7$ .

Автор благодарен В. Л. Аксенову и А. М. Балагурову за поддержку и полезное обсуждение результатов.

#### Литература

1. И. Э. Грабой, В. И. Путляев. Журн. Всесоюз. Хим. Общества и. м. Д. И. Менделеева, т. 34, N. 4, стр. 473-480, 1989.
2. А. М. Балагуров и др. - ОИЯИ, PI7-9I-34I, Дубна, 1991.
3. K.N.Tu et al. Phys. Rev. B, v.38, N.7, pp. 5118-5121, 1988. Phys. Rev. B, v.39, N.1, pp. 304-314, 1989.
4. S.I.Park et al. Phys. Rev. B, v.37, N.4, pp. 2305-2308, 1988.
5. N.C.Yeh et al. Phys. Rev. B, v.38, N.10, pp. 7087-7090, 1988.
6. G.Ottaviani et al. Phys. Rev. B, v. 39, N.13, pp. 9069-9073, 1989.
7. J. Goodenough. Inter.J. Mod. Phys. B, v.2, N.3&4, pp.379-391, 1988.
8. W.C.McKinnon et al. Phys. Rev. B, v. 38, N.10, pp. 6543-6551, 1988.
9. L.T.Shi and K.N.Tu. Appl. Phys. Lett., v.55, N.13, pp. 1351-1353, 1989.
10. H.U.Krebs and R.Wordeweber. J. Appl. Phys., v.63, N.5, pp. 1642-1645, 1988.
11. G.Balstring et al. Phys. scripta, v.37, pp. 907-909, 1988.
12. W.E.Farneth et al. Sol. State Comm., v.66, N.9, pp. 953-959, 1988.
13. J.D.Jorgensen et al. Phys. Rev. B, v.36, N.7, pp. 3608-3616, 1987.
14. А. М. Балагуров и Г. М. Миронова. Сверхпроводимость: Ф., Х., Т., т. 3, N. 3, стр. 545-552, 1990.

15. А. А. Степанов и др.  
Сверхпроводимость: Ф., Х., Т., т. 3, N. 1, стр. 119-124, 1990.
16. H. Bakker et al.  
Sol. State Comm., v. 64, N. 2, pp. 237-240, 1987.
17. H. Bakker et al.  
Physica C, v. 157, pp. 25-36, 1989
18. H. Shaked et al.  
Phys. Rev. B, v. 39, N. 10, pp. 7363-7366, 1989
19. Jeffery L. Tallon.  
Phys. Rev. B, v. 39, N. 4, pp. 2784-2787, 1989.
20. A. Berera and D. de Fontaine.  
Phys. Rev. B, v. 39, N. 10, pp. 6727-6735, 1989.
21. L. T. Wille.  
Phys. Rev. B, v. 40, N. 10, pp. 6931-6940, 1989.
22. Xie Sike et al.  
Supercond. Sci. Technol., v. 2, pp. 122-124, 1989.
23. X. M. Xie et al.  
Phys. Rev. B, v. 40, N. 7, pp. 4549-4556, 1989.
24. С. А. Дегтярев.  
Сверхпроводимость: Ф., Х., Т., т. 3, N. 2, стр. 269-278, 1990.
25. И. А. Мержанов, Ш. А. Дегтярев.  
Сверхпроводимость: Ф., Х., Т., т. 3, N. 2, стр. 279-283, 1990.
26. Ш. А. Дегтярев.  
Сверхпроводимость: Ф., Х., Т., т. 3, N. 2, стр. 284-290, 1990.
27. M. Alario-Franco et al.  
Physica C, v. 156, pp. 455-460, 1988.

Рукопись поступила в издательский отдел  
23 июля 1991 года.