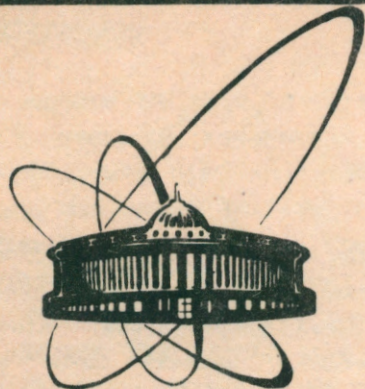


91-378



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P17-91-378

А.М.Балагуров, Н.В.Вьонг, Ч.А.Куан,
В.И.Лущиков, Б.Ч.Лап¹, В.Х.Тьонг

ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_x$

¹Физический институт НЦНИ, СРВ

1991

1. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные эксперименты (см., напр. /1/) показали, что сверхпроводящие свойства соединения $YBa_2Cu_3O_x$ очень чувствительны к содержанию и степени упорядочения атомов кислорода в плоскости, содержащей цепочки Cu-O. Как количество, так и та или иная степень порядка кислорода в этой плоскости устанавливаются при обмене атомами кислорода между образцом и окружающей средой и зависят от конкретных условий приготовления образца. Процесс приготовления сверхпроводящих керамик $YBa_2Cu_3O_x$ можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит химическая твердофазная реакция исходных компонентов при достаточно высокой температуре синтеза ($T_c = 950^\circ\text{C}$), в результате чего формируется соединение $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta < 1$), которое не является сверхпроводящим. Второй этап заключается в увеличении содержания кислорода и упорядочении его вдоль оси b решетки (атомы O4 с координатами $(0, 1/2, 0)$). В сверхпроводящей фазе заселенность позиции O4 близка к единице и при $\delta \approx 0.95$ ее объем достигает 100% объема образца, температура начала перехода образца в сверхпроводящее состояние $T_{нач}$ составляет 94 К, ширина перехода < 1 К.

Известно, что второй этап в основном представляет собой процесс диффузии атомов кислорода из окружающей среды в исходный образец. В литературе этой проблеме посвящено много работ /2-11/, но разброс приведенных в них коэффициентов диффузии достигает 9 порядков, и требуются дополнительные исследования.

Целью настоящей работы являлось изучение процесса диффузии атомов кислорода из воздуха в керамику $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ в двух режимах: статическом - диффузия кислорода из воздуха в образец при постоянной температуре и кинетическом - диффузия в ходе охлаждения образца от температуры синтеза до комнатной.

2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Порошки $YBa_2Cu_3O_x$ изготавливались из смеси Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO с чистой компонентом не хуже 99,9%. Смесь хорошо перетиралась и спрессовывалась в таблетки размером $25 \times 10 \times 2,5$ мм³ под давлениями 80 кг/см^2 и 140 кг/см^2 для кальцинирования и спекания соответственно. Средний размер зерен равен 70 мкм. Перетирание и прессование повторялись несколько раз для гомогенизации образцов по составу, кальцинирование и спекание проводились при температуре 950°C . Общая длительность этих двух процессов равнялась 14 часам.

Исходные образцы для исследования статического режима диффузии получены из стабильной высокотемпературной тетрагональной фазы закалкой в жидком азоте. Затем они подвергались отжигу на воздухе при $350-550^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Для определения коэффициента диффузии несколько образцов отжигались при 350°C разное время от 1 до 24 часов.

Для изучения кинетического режима образцы после 14-часового синтеза охлаждались непосредственно на воздухе от температуры синтеза до комнатной со скоростью охлаждения от 0,5 до 300 град/мин.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3. Съемка велась на $\text{CoK}\alpha$ излучении с последующим профильным анализом. Уточнение содержания кислорода проводилось нейтронографически. Дифракционные спектры измерялись на установке ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 по методу времени пролета /12/. Для определения параметров использовался профильный анализ спектров. В процессе уточнения варьировались параметры ячейки, заселенности атомов кислорода O4 и O5 $(1/2, 0, 0)$ и Z координаты атомов Ba и Cu2. Тепловые параметры всех атомов брались из литературы и фиксировались.

Измерение сопротивления образцов проводилось по четырехзондовому методу. При измерении магнитной восприимчивости использовался метод индуктивного моста с частотой 100 кГц, температура при этом определялась с помощью калиброванного термического сопротивления.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные при 14-часовом синтезе образцы с $\delta \ll 1$ являлись исходными для изучения процесса диффузии. На рис. 1 показаны спектры рентгеновской дифракции одного из образцов. Все образцы находились в тетрагональной фазе (пр. гр. P4/mmm) с параметрами ячейки $a=3.860(2)\text{Å}$, $c=11.734(5)\text{Å}$ и содержанием кислорода в формульной единице, близким к 6.1. Исходные образцы были почти однофазными, хотя на рентгеновских спектрах наблюдались слабые пики от BaCO_3 , Y_2BaCuO_5 и CuO .

Далее они подвергались отжигу при $350\text{--}550^\circ\text{C}$, в некоторых случаях дополнительно проводился предварительный отжиг при 650°C в течение двух часов. Такая процедура, согласно работе /13/, применяется для преобразования тетрагональной фазы исходного образца в ромбическую. В нашем случае, при таком отжиге, наряду с формированием ромбической фазы наблюдалось усиление дифракционных пиков от BaCO_3 , Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 (см. рис. 2). По-видимому, происходило разложение фазы 1-2-3 в результате ее взаимодействия с H_2O и CO_2 в воздухе /14/.

На рис. 3 представлен типичный рентгеновский дифракционный спектр образцов (включая и подвергнутые предварительному отжигу) после двухчасового отжига при температуре в интервале $350\text{--}550^\circ\text{C}$. Видно, что при таких отжигах одновременно происходит как сильное обновление фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в образцах, подвергнутых упомянутому разложению, так и диффузия атомов кислорода из воздуха в образец, в результате чего формируется ромбическая сверхпроводящая фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (пр. гр. Rmmm). Конкретная температура отжига не сказывалась на величине параметров ячейки, но с ее повышением (см. табл. 1) сильно изменялось содержание кислорода в образце, расстояние Cu1-Cu2 уменьшалось, а расстояние Ba-Cu1 увеличивалось. При проведении профильного анализа варьировался и фактор заселенности атома O5 (результаты также включены в табл. 1), однако после минимизации он либо имел отрицательное значение, либо составлял малую долю от заселенности атома O4 (максимально 10% после отжига при 350°C).

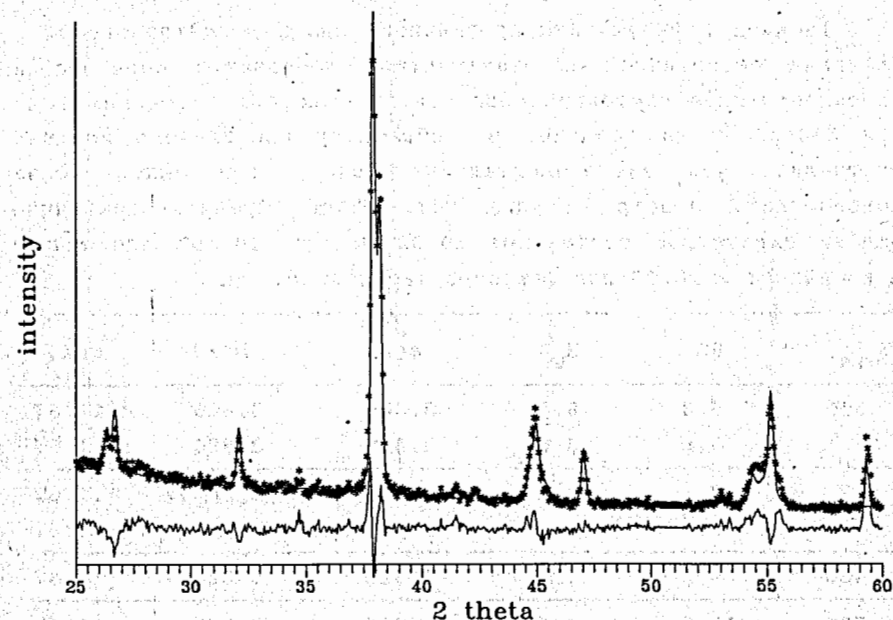


Рис. 1. Рентгеновский дифракционный спектр исходного образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$. Показаны измеренный (точки), расчетный профиль и разностная кривая.

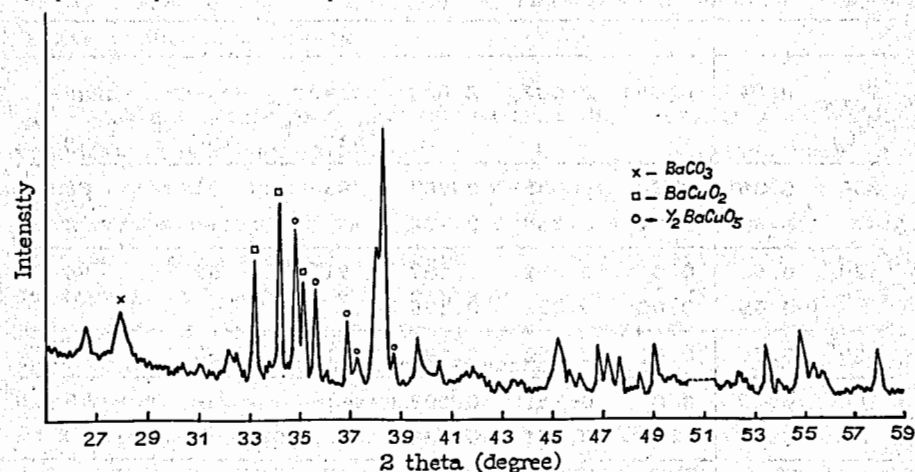


Рис. 2. Рентгенограмма образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$, подвергнутого отжигу на воздухе при 650°C в течение двух часов.

Таблица 1. Результаты профильного анализа нейтрограмм и значения резистивной и диамагнитной температур перехода в сверхпроводящее состояние образцов, отожженных в течение 2 ч при $350 \div 550^\circ\text{C}$ на воздухе. В обработку профильного анализа включались 400 экспериментальных точек, 100 пиков. Фаза ромбическая, простр. группа N47, Rmmm. Среднеквадратичные ошибки параметров составляют ± 0.02 для c , ± 0.007 для a, b и Z -координат и ± 0.03 для факторов заселенности μ .

$T_{\text{отж}} (^\circ\text{C})$	R%	R_w %	$a (\text{Å})$	$b (\text{Å})$	$c (\text{Å})$
350	5.8	8.0	3.825	3.886	11.67
	5.8	8.0	3.825	3.886	11.67
420	9.6	13.4	3.825	3.885	11.67
	9.6	13.4	3.825	3.885	11.67
480*	9.2	13.2	3.825	3.885	11.67
500	10.2	14.4	3.826	3.882	11.67
	10.2	14.4	3.826	3.882	11.67
550*	9.2	13.3	3.826	3.884	11.67

$T_{\text{отж}} (^\circ\text{C})$	$\mu(O4)$	$\mu(O5)$	$Z(\text{Cu}2)$	$Z(\text{Ba})$	резист. $T_{\text{нач.}} / \text{K}$	резист. $T_{\text{кон.}} / \text{K}$	диамаг. $T_{\text{нач.}} / \text{K}$
350	0.85	0.0	0.355	0.187	93	91	88
	0.80	0.07	0.354	0.188			
420	0.55	0.0	0.351	0.197	91.5	89	84
	0.55	0.03	0.351	0.196			
480*	0.50	0.0	0.352	0.198	91	83	80
500	0.49	0.0	0.351	0.198	--	--	75
	0.49	0.03	0.351	0.198			
550	0.40	0.0	0.347	0.204	89	79	61

* Для этих двух температур отжига заселенность $\mu(O5)$ принимала отрицательные значения, если она варьировалась.

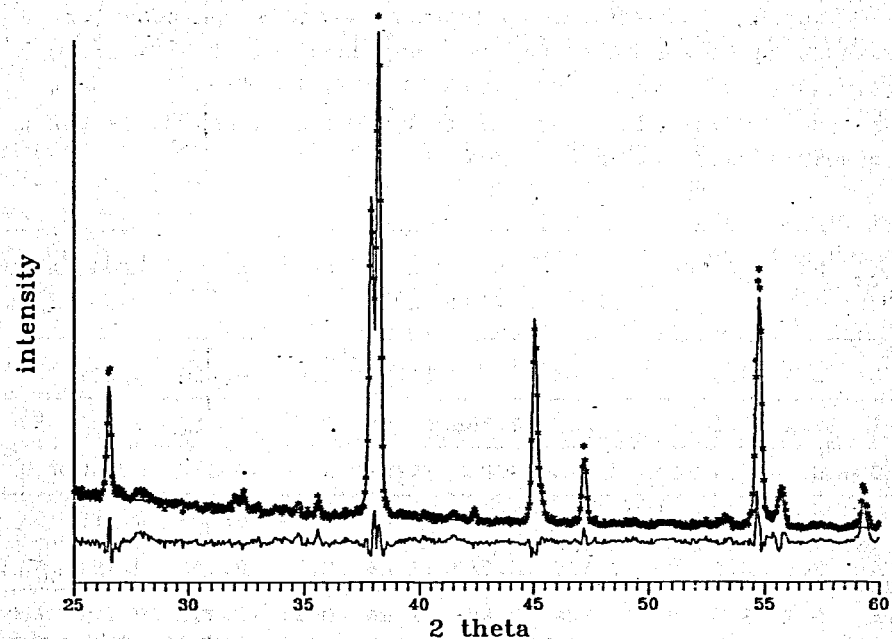


Рис. 3. Типичный дифракционный спектр образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, отожженных на воздухе в интервале $350 \div 550^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Измеренная (точки) и вычисленная рентгенограмма. Внизу разностная кривая.

В табл. 1 вместе со структурными данными в двух предпоследних колонках приведены значения $T_{\text{нач.}}$ и $T_{\text{кон.}}$ определенные по температурной зависимости сопротивления. Оказалось, что, в исследуемом интервале температур отжига, отжиг при 350°C дает наиболее качественный образец, в нем содержание атомов кислорода в формульной единице равно 6.87, $T_{\text{нач.}} = 93 \text{ K}$, $T_{\text{кон.}} = 91 \text{ K}$. С повышением температуры отжига $T_{\text{нач.}}$ уменьшается лишь немного (до 89 K после отжига при 550°C), но сильно расширяется ширина перехода $\Delta T = T_{\text{нач.}} - T_{\text{кон.}}$: она равна 2 K и 10 K в образцах, отожженных при 350°C и 500°C соответственно.

Для более детального изучения процесса диффузии кислорода при таком сравнительно низкотемпературном отжиге ряд исходных образцов был подвергнут отжигу при 350°C в течение разного времени от 1 до 24 часов. Наблюдается быстрое насыщение

Таблица 2. Результаты профильного анализа нейтронограмм и значения диамагнитной температуры перехода образцов $YBa_2Cu_3O_x$, отожженных на воздухе при 350°C в течение от 1 до 24 ч. Значение $\mu(O5)$ у всех образцов равно нулю. Ошибки структурных параметров такие же, как в табл. 1.

$T_{\text{отж}}$ (ч.)	RZ	$R_W\%$	Синг	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	$\mu(O4)$	Z(Cu2)	Z(Ba)	диам T_H/K
0	5.6	7.3	T	3.864		11.75	0.06	0.355	0.199	
1	5.2	7.1	P	3.827	3.886	11.66	0.71	0.356	0.192	57
2	5.4	7.4	P	3.825	3.887	11.66	0.79	0.355	0.192	54
3	6.0	8.5	P	3.826	3.889	11.66	0.75	0.357	0.189	61
4	5.9	8.1	P	3.825	3.889	11.66	0.78	0.356	0.191	60
5	5.7	8.0	P	3.826	3.888	11.66	0.81	0.356	0.189	60
6	5.7	8.4	P	3.826	3.887	11.66	0.80	0.356	0.189	89
8	6.3	8.6	P	3.825	3.888	11.66	0.77	0.357	0.190	90
10	5.4	8.1	P	3.825	3.888	11.66	0.81	0.355	0.190	90
24	5.0	7.0	P	3.626	3.889	11.66	0.80	0.355	0.191	90

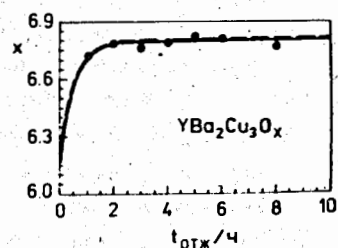


Рис. 4. Зависимость содержания кислорода x образцов $YBa_2Cu_3O_x$ от времени отжига. Отжиг проведен на воздухе при 350°C .

* - Экспериментальные данные, сплошная кривая - вычисленная по (1), $L = 0.25$ см, $D = 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, пунктирная кривая - вычисленная по (1), $L = 0.007$ см, $D = 2.5 \cdot 10^{-9}$ см²/сек.

образца кислородом, за 1 час отжига содержание кислорода достигло 90% от предельного значения (см. рис. 4). После перехода образца в ромбическую фазу (пр. гр Pmmn) его параметры ячейки оставались почти постоянными (см. табл. 2).

Итак, при увеличении времени отжига при $T = 350^\circ\text{C}$ качество образцов постепенно улучшается. Это наглядно демонстрируют результаты измерения магнитной восприимчивости (рис. 5): температура перехода $T_{\text{нач}}$ увеличилась с 55 К до 90 К, ширина перехода уменьшилась, объем сверхпроводящей фазы увеличился. Процесс диффузии практически завершился после 10 часов отжига.

Для количественной оценки коэффициента диффузии кислорода можно использовать уравнение диффузии для тонких пластинок, решение которого дает возможность сравнить вычисленные и экспериментальные данные по содержанию кислорода в образце в зависимости от продолжительности отжига t . Оно имеет следующий вид:

$$X(t) = X_\infty + 2 * \frac{X_\infty - X_0}{L} * \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n * \int_0^L \text{erfc}\left(\frac{n * L + z}{2 * \sqrt{D * t}}\right) dz, \quad (1)$$

где $X(t)$ - содержание кислорода в формульной единице (ф. е.) в образце при t часах отжига,

X_∞ - содержание кислорода в ф. е. в образце при бесконечном времени отжига,

z - координата, направленная вглубь образца перпендикулярно поверхности,

L - длина диффузии,

D - искомый коэффициент диффузии атомов кислорода в образец.

С помощью этой формулы можно определить коэффициент D , если известны X_0 , X_∞ и L . В нашем эксперименте $X_0 = 6,13$, $X_\infty = 6,80$. Так как длина диффузии неизвестна то для оценок, были взяты два предельных значения L : максимальное равное толщине образца ($= 0,25$ см) и минимальное равное размеру зерна (70 мкм). Эти два значения L , после сравнения вычисленных и экспериментальных данных (см. рис. 4), дают два значения

коэффициента диффузии D , равные $3 \cdot 10^{-6}$ и $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. В табл.3 представлены литературные данные о процессе диффузии кислорода в керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, в том числе и коэффициент D при 350°C , для которого наблюдается большой разброс, от $1 \cdot 10^{-15}$ до $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученные нами значения находятся в верхней части интервала разброса и свидетельствуют о том, что диффузия кислорода из воздуха в керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при 350°C является достаточно активной.

Все способы изготовления керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ обязательно включают охлаждение образца после синтеза от температуры синтеза до комнатной. При этом также возникает какая-то степень упорядочения атомов кислорода в образце. Представляется интересным изучение влияния скорости процесса охлаждения на формирование сверхпроводящей фазы, на диффузию кислорода из окружающей среды в образец и, в конечном итоге, на сверхпроводящие свойства иттриевых керамик.

После 14-часового синтеза образцы охлаждались от температуры синтеза T_c до комнатной с различными скоростями v в интервале $0.5 \div \infty^\circ\text{C}/\text{мин}$ (скорость $v = \infty$ соответствует вымораживанию образца на алюминиевом поду).

В этом случае для количественного описания процесса диффузии кислорода подходит уравнение диффузии для тонких пластинок, но коэффициент диффузии зависит от времени и имеет следующую форму (энергия активации E - постоянна):

$$D = D_0 \cdot \exp(-E/K \cdot (T_c - v \cdot t)). \quad (2)$$

Для этих образцов приближенное решение, выражающее зависимость содержания кислорода, измеряемого при комнатной температуре T_k , от скорости v , имеет вид:

$$C(T_k) = C_0 + 2 \cdot \frac{C_\infty - C_0}{l} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^1 \operatorname{erfc}\left(\frac{n \cdot l + \xi}{2 \cdot \sqrt{Y}}\right) d\xi, \quad (3)$$

где

$$\xi = \sqrt{v} \cdot z$$

$$l = \sqrt{v} \cdot L$$

$$Y = D_0 \cdot \int_{T_c - T_k}^{T_c} \exp(-E/K \cdot \tau) d\tau.$$

Таблица 3. Характеристики процесса диффузии кислорода в керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Литература	Предэкспонен. коэфф. D_0 ($\text{см}^2/\text{сек}$)	Энергия активации (эВ)	Значение коэфф. D при 350°C ($\text{см}^2/\text{сек}$)
/2/	$2.87 \cdot 10^{-1}$		$3.1 \cdot 10^{-5}$
/3/	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.23	$4.7 \cdot 10^{-14}$
/4/	--	--	10^{-12} (при 500°C)
/5/	--	--	10^{-10} (при 300°C)
/6/	$4 \cdot 10^{-4}$	0.11	$5.2 \cdot 10^{-5}$
/7/	--	--	$6 \cdot 10^{-6}$ (при 300°C)
/8/	--	--	10^{-14} (при 500°C)
/9/	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \div 1.4$	$7 \cdot 10^{-12} \div 2 \cdot 10^{-13}$
/10/	$(2 \div 6) \cdot 10^{-3}$		$6 \cdot 10^{-14} \div 4 \cdot 10^{-12}$
/11/		1.25	
наст. работа			$3 \cdot 10^{-9} \div 3 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4. Результаты профильного анализа нейтронограмм образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, охлажденных с различной скоростью от $T_{\text{синт}}$ до $T_{\text{комн}}$. В последнем столбце даны диамагнитные температуры перехода. Ошибки структурных параметров такие же, как в табл. 1.

$v_{\text{охл.}}$ $^\circ\text{C}/\text{м}$	R% R _w %	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\mu(O4)$	$\mu(O5)$	Z(Cu2)	Z(Ba)	Диам. T/K	
0.5	7.4	10.0	3.832	3.887	11.64	0.49	0.09	0.357	0.194	64
1.0	6.6	8.9	3.834	3.886	11.64	0.53	0.11	0.357	0.194	60
2.0	7.6	10.3	3.833	3.886	11.64	0.57	0.11	0.357	0.193	58
5.0	7.1	9.6	3.836	3.884	11.64	0.43	0.11	0.359	0.195	52
30	5.7	7.7	3.834	3.879	11.66	0.39	0.11	0.358	0.194	50
50	5.5	8.1	3.856	3.880	11.65	0.30	0.08	0.364	0.191	--
300	5.5	7.2	3.867		11.71	0.03		0.356	0.201	

Из сравнения формул (3) и (1) видно, что можно описать кинетический режим диффузии как температурно-стационарный, но вместо длины диффузии L и члена $D \cdot t$ следует использовать l и Y соответственно. При большой скорости охлаждения кислород не успевает проникать вглубь образца, при медленном охлаждении l оказывается малой и атомы кислорода могут диффундировать через весь образец, тем самым повышается значение X .

Рис. 6 показывает экспериментальную и расчетные зависимости содержания кислорода от скорости охлаждения. Данные определялись с помощью профильного анализа нейтронных дифракционных спектров. Расчет велся по формуле (3) с параметрами $X_0 = 6.13$, $X_\infty = 6.80$ и для двух предельных значений $L = 0.25$ и 0.007 см. Переменной при вычислении была величина Y .

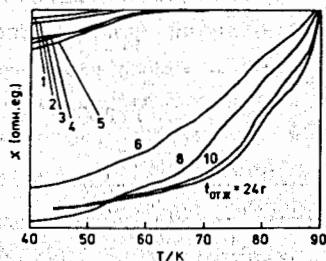


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ образцов $YBa_2Cu_3O_x$, отожженных на воздухе при $350^\circ C$ в течение от 1 до 24 часов.

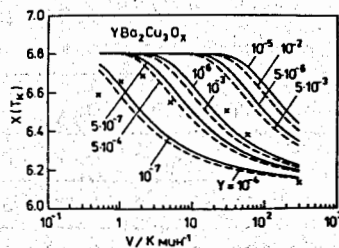


Рис. 6. Экспериментальные данные (точки) и расчетные по (3) (кривые) зависимости содержания кислорода $X(T_K)$ от скорости охлаждения. Сплошные кривые : $L = 0.25$ см, пунктирные кривые : $L = 0.007$ см.

Хотя наблюдается не полное соответствие между экспериментальными и вычисленными данными, может быть сделана оценка величины Y : от 10^{-4} до 10^{-7} для двух значений L соответственно.

В табл. 4 представлены структурные параметры и температура начала перехода в сверхпроводящее состояние, определенная по магнитной восприимчивости для разных скоростей охлаждения v , отличительной чертой кинетического режима диффузии является равновесное заполнение атомами кислорода позиции O5, величина заселенности которой равна примерно 0.1 и слабо зависит от скорости охлаждения v .

4. ВЫВОДЫ

Анализ наших данных по диффузии кислорода позволяет сделать следующие выводы :

1. Отжиг керамики $YBa_2Cu_3O_x$ при сравнительно низкой температуре $T_{отж} = 350^\circ C$ играет важную роль. В его ходе интенсивно происходит процесс диффузии атомов кислорода из окружающей среды, более того, при этом происходит восстановление фазы 1-2-3, частично разложившейся при охлаждении образцов на воздухе от температуры синтеза до комнатной.

2. При низкотемпературном отжиге процесс диффузии кислорода в образец удовлетворительно описывается законом Фика. При $350^\circ C$ процесс практически завершается за 10 часов. Для коэффициента диффузии получена оценка $2 \cdot 10^{-9} \leq D \leq 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Границы этого интервала связаны с неопределенностью в величине длины диффузии кислорода в веществе.

3. Диффузия кислорода при $T = 350^\circ C$ сопровождается его упорядочением в цепочках Cu-O вдоль оси b решетки, тогда как при охлаждении образца с постоянной скоростью атомы кислорода располагаются в цепочках вдоль обеих осей a и b решетки.

4. Процесс диффузии кислорода при охлаждении образца только качественно описывается уравнением диффузии. Возможно, что его более сложный характер связан с зависимостью энергии активации от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. I. Park et al. Phys. Rev. B, v. 37, N4, p. 2305, 1988.
J. D. Jorgensen et al. Phys. Rev. B, v. 36, N7, p. 3608, 1987.
И. Э. Грабой и др. ФТТ, т. 30, вып. 11, с. 3436, 1988.
W. E. Farneth et al., Solid State Comm., v. 66, N9, p. 953, 1988.
E. Pollert et al., Physica C, v. 156, p. 533, 1988.
Итоги науки и техники, Химия твердого тела, т. 6, 1988.
2. J. Ikuma et al., J. Appl. Phys, v. 64, N8, p. 3915, 1988.
3. X. M. Xie et al. Phys. Stat. Sol(a), v. 110, p. 415, 1988.
4. H. U. Krebs et al. J. Appl. Phys, v. 63, N5, p. 1642, 1988.
5. D. Shi et al. J. Appl. Phys, v. 63, N11, p. 5411, 1988.
6. G. Cannelli et al. Sol. Stat. Comm., v. 68, N3, p. 323, 1988.
7. G. Cannelli et al. Phys. Rev. B, v. 38, N10, p. 7200, 1988.
8. H. Bakker et al. Physica C, v. 157, p. 25, 1989.
9. K. N. Tu et al. Phys. Rev. B., v. 39, N1, p. 304, 1989.
10. Т. Е. Оськина и др. Сверхпроводимость. Ф., X., Т., т. 2, N3, с. 24, 1988.
11. L. t. Shi and K. N. Tu. Appl. Phys. Lett, v. 55, N13, p. 1351, 1989.
12. A. M. Balagurov et al. JINR Rapid Comm, N4 [30], Dubna, p. 38, 1988.
13. O. Pena et al. High temperature superconductors and materials of superconductivity. February 29 - March 4, 1988. Interlaken.
14. Е. А. Еремина и др. Журнал всесоюзного химического общества им. Менделеева, том 34, N4, с. 528, 1989.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 августа 1991 года.

Балагуров А.М. и др.

P17-91-378

Диффузия кислорода в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Исследован процесс диффузии атомов кислорода из воздуха в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ при постоянной температуре и в ходе охлаждения образца от температуры синтеза до комнатной. Показана важная роль низкотемпературного отжига ($\approx 350^\circ\text{C}$) в формировании ромбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-7}$ из тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-8}$. Диффузия кислорода при $T = 350^\circ\text{C}$ удовлетворительно описывается законом Фика и сопровождается упорядочением атомов кислорода в цепочках Cu-O вдоль оси b решетки. В противоположность этому, при охлаждении образца с постоянной скоростью атомы кислорода располагаются вдоль обеих осей a и b решетки, при этом процесс диффузии только качественно описывается уравнением диффузии. Возможно, что его более сложный характер связан с зависимостью энергии активации от температуры.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод авторов

Balagurov A.M. et al.

P17-91-378

Oxygen Diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Ceramics

There was investigated the oxygen diffusion from ambient into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -ceramics either at constant temperatures or by cooling samples from the synthesis temperature to the room one. It has been proved the important role of the low-temperature annealing ($\approx 350^\circ\text{C}$) for forming an orthorhombic phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-7}$ from a tetragonal phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-8}$. The oxygen diffusion at 350°C is well described by Fick-law, at which the oxygen atoms are ordered along the lattice axis b into Cu-O chains. In contrast, at the constant rate cooling the oxygen atoms arranged along both a and b axes. The oxygen diffusion in this case is only qualitatively described by the diffusion equation, it may be due to the more complicated temperature dependence of the activation energy.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1991