

ПОЗИЦИОННО-ПЛОСКОСТНОЙ ЭФФЕКТ ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ ПО КИСЛОРОДУ В СИСТЕМЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – ГАЗ

В.Б.Выходец, Т.Е.Куренных, А.А.Фотиев, В.А.Павлов*

*Институт физики металлов УрО РАН
620219 Екатеринбург, Россия*

** Институт химии твердого тела УрО РАН
620219 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 июля 1993 г.

Обнаружено, что изотопный обмен по кислороду между газовой фазой и кристаллом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ может проходить в несколько стадий. Этот эффект наблюдается при изохронных отжигах образцов и связан с наличием позиций и плоскостей различного типа в кристаллической решетке. Обнаруженный позиционно-плоскостной эффект может быть использован для получения информации о механизме диффузии атомов кислорода и для синтеза кристаллов с заданным изотопным составом по позициям кислородной подрешетки.

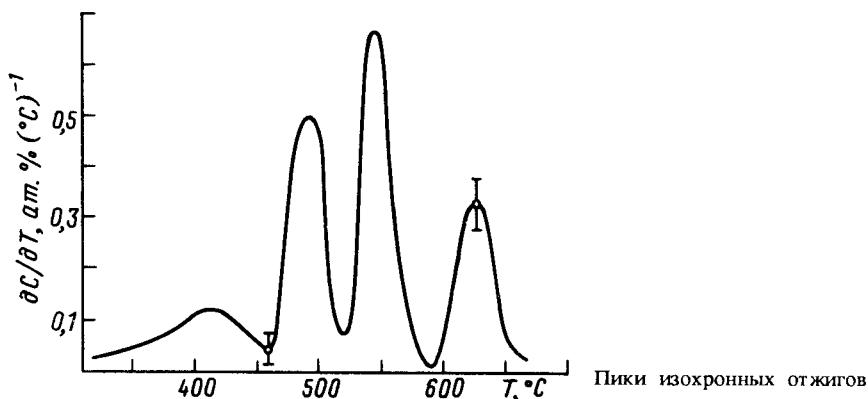
Известно, что в кристаллической решетке высокотемпературных сверхпроводников с квазиплоскостной структурой атомы кислорода занимают несколько типов равновесных позиций, сгруппированных в определенных плоскостях. Например, в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в плоскостях $\text{CuO}_{1-\delta}$ расположены позиции 01 и 05, в BaO – 04 и в CuO_2 – 02 и 03 [1]. Если кристалл, синтезированный в природной смеси изотопов кислорода, поместить при достаточно высокой температуре в атмосферу, обогащенную изотопом ^{18}O , то будет происходить постепенное замещение атомов ^{16}O на ^{18}O . Для равновесных позиций разного типа кинетика изотопного обмена может оказаться существенно различной. В пользу такого предположения свидетельствует, в частности, очень сильная анизотропия коэффициентов диффузии кислорода в иттриевых [1] и висмутовых [2, 3] сверхпроводниках. При некоторых соотношениях параметров кристалла, обусловливающих подвижность атомов кислорода, не исключены ситуации, при которых атомы ^{18}O в ходе изотопного обмена будут занимать позиции или плоскости только определенного типа. Литературные данные о существовании подобного рода плоскостных, позиционных или позиционно-плоскостных эффектов нам неизвестны. Их обнаружение и изучение расширяет возможности для получения информации о механизме диффузии атомов кислорода. Такого типа эффекты могут быть использованы также для информирования ВТСП кристаллов со специальными свойствами.

В настоящей работе применена для этих целей методика изохронных отжигов. В литературе она широко используется для изучения поведения неравновесных точечных дефектов в твердых телах [4]. В соответствующих экспериментах предметом исследования является зависимость концентрации дефектов от температуры отжига $C(T)$. При этом в координатах $\partial C / \partial T$, T наблюдаются один или несколько пиков отжига дефектов. Каждый из них локализован в узкой области температур, не превышающей двух – трех десятков градусов. Физические причины таких зависимостей имеют весьма общий характер. В области низких температур производная $\partial C / \partial T$ мала из-за низкой скорости миграции дефектов. Эта величина мала и в высокотемпературной области

в силу того, что в области температур, близких к характеристической, фактически исчезают все дефекты. Можно предположить, что имеется аналогия между процессами отжига неравновесных точечных дефектов в кристаллах и изотопным обменом по кислороду в системе ВТСП - газ.

Исследование выполнено на керамике состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плотностью 70% от теоретической, с размером зерна около 10 мкм и температурой сверхпроводящего перехода 93 К, ширина перехода – менее 1 К. Использование в работе образцов с низкой плотностью связано с тем обстоятельством, что газообразный кислород при отжигах омывает со всех сторон каждый кристаллит, и тем самым реализуются граничные условия, соответствующие диффузии атомов ^{18}O в образец конечных размеров. Отжиги проводили в кварцевой трубе в кислороде со степенью обогащения изотопом ^{18}O $\gamma = 0,8$ при давлении 1 атм. Изотопный состав газовой фазы контролировался в специальных опытах, была показана его неизменность при отжигах. С ростом температуры отжига было целесообразно увеличивать давление в газовой фазе, чтобы общее число атомов кислорода в образцах оставалось постоянным [5]. К сожалению, технические характеристики установки не позволяли поднять давление существенно выше 1 атм и изотопный обмен осуществлялся при наличии движущих сил, то есть атомы кислорода совершали не вполне случайные блуждания в кристалле. Для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при давлении 1 атм эффект неидеальности вряд ли был значительным [6]. Тем не менее, при интерпретации результатов необходимо иметь в виду заметное увеличение дефицита по кислороду δ в плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$ при росте температуры отжига.

В наших отжигах продолжительность изотермических выдержек составляла 4 ч, температура каждого последующего отжига была выше предыдущей на 20°С. Между отжигами образцы охлаждали до комнатной температуры. Время охлаждения было ~ 1 мин, время выхода на температуру отжига ~ 10 мин. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Концентрационные профили изотопа ^{18}O до глубины ~ 1,5 мкм в образцах измеряли после каждой изотермической выдержки с помощью методики ядерного микроанализа. При этом использовали реакцию $^{18}\text{O} (p, \alpha) ^{15}\text{N}$. Энергия частиц первичного пучка протонов была 762 кэВ. Среднеквадратичная погрешность при измерении низких концентраций – около 10%, а высоких – 3%.



Экспериментальные данные представлены на рисунке, они относятся к глубине в образце около 0,15 мкм. Конкретное значение глубины в данном случае

не имеет особого значения, так как при реализованных в работе условиях отжига градиент концентрации изотопа ^{18}O до глубины 1,5 мкм практически отсутствовал. Видно, что четко проявились четыре пика изохронных отжигов. Значения концентраций C_i изотопа ^{18}O , достигнутые к моменту завершения каждого пика, составили 11,4 ат.%, 33,7 ат.%, 61,0 ат.% и 74,0 ат.%, площади пиков в единицах $\Delta C_i/\gamma$ – 14,2 ат.%, 27,9 ат.%, 34,1 ат.% и 16,3 ат.%, соответственно. Для сравнения приведем концентрации X_i атомов кислорода в позициях кислородной подрешетки соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: в позициях 01 (05) – 14,28(1– δ) ат.%, 02 – 28,57 ат.%, 03 – 28,57 ат.% и 04 – 28,57 ат.%. Концентрация 100% соответствует заполнению всех позиций в кислородной подрешетке.

Из сравнения значений X_i и $\Delta C_i/\gamma$ следует, что на первом этапе заполняются позиции 01 (05) в плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$. На втором этапе, мы считаем, предпочтительно заполняются позиции 04, поскольку они геометрически ближе к узлам 01 и 05, чем 02 и 03. Результаты по $\Delta C_i/\gamma$ для третьего и четвертого пиков оказались неожиданными. По-видимому, в диапазоне температур реализации третьего пика несколько процентов орторомбической фазы претерпело превращение в тетрагональную, и в ней атомы ^{18}O заполняли оба типа позиций в плоскости CuO_2 . Поскольку параметр решетки для тетрагональной фазы в базисной плоскости значительно ближе к постоянной по оси b в орторомбической, предположено, что третий пик соответствует замещению атомами ^{18}O позиций 03. Общая площадь пиков $\sum \frac{\Delta C_i}{\gamma}$ оказалась на несколько процентов меньше 100%, что объясняется наличием при давлении 1 атм дефицита по кислороду b . Обнаруженный эффект можно классифицировать как позиционно-плоскостной. Последствия его обнаружения могут быть значительными. Учитывая факт четкого разделения пиков и используя методики, развитые при исследовании изохронных отжигов, можно провести измерения энергий активации для каждого элементарного процесса, характеризующего миграцию атомов в решетке ВТСП. Традиционные методики исследования диффузии сделать этого не позволяли. Не исключено, что возможность синтеза кристаллов с контролируемым изотопным составом по позициям и плоскостям в решетке окажется полезной при изучении природы сверхпроводимости.

Работа поддержана Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта N90040 Российской научно-технической программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

1. S.J.Rothman, J.L.Routbort, J.-Z.Liu et al., Defect and Diffusion Forum, **75**, 56.
2. M.Runde, J.L.Routbort, J.N.Mundy et al., Phys. Rev. B**46**, 3142 (1992).
3. M.Runde, J.L.Routbort, S.J.Rothman et al., Phys. Rév. B**45**, 7375 (1992).
4. А.Дамаск, Д.Динс, Точечные дефекты в металлах, М.: Мир, 1966.
5. K.Kishio, J.Shimoyama, T.Hasegawa et al., Jap. J. Appl. Phys. **26**, L1228 (1987).
6. J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks et al., Phys. Rev. B**36**, 3608 (1987).