

## РІЗНІ ТИПИ РЕЛАКСАЦІЇ СЛАБКО ЗВ'ЯЗАНОГО КИСНЮ В КУПРАТІ БАРІЮ-ІТРИЮ, НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОМУ ЗА КАТІОНАМИ

Приседський В.В., Маркова Н.В.

*Донецький національний технічний університет, Донецьк, 83001, Україна  
e-mail: [prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua)*

Відома визначальна роль вмісту кисню у формуванні надпровідних властивостей  $YBa_2Cu_3O_x$  (YBCO). Значна киснева нестехіометрія є яскравою особливістю надпровідникових купратів 123: в залежності від температури  $T$  і парціального тиску кисню  $p(O_2)$  кисневий індекс  $x$  змінюється в межах  $6,2 < x < 7,0$ , а в метастабільному стані – від 6,0 до 7,0 [1]. Встановлено, що загальний вміст кисню  $x$  складається з міцно зв'язаного оксидного кисню  $O^{2-}$  (кількість якого постійна і дорівнює 6,0 моль атомів Оксигену на одну формульну одиницю YBCO) і відповідального за нестехіометрію слабо зв'язаного кисню ( $\delta$ ):  $x = 6,0 + \delta$  [2]. Парціальна ентальпія слабо зв'язаного кисню змінюється від 85 до 65 кДж/моль при зростанні  $\delta$  від 0,2 до 1,0 [2] порівняно з 1500 кДж/моль для міцно зв'язаного кисню, наприклад, в  $CuO$ .

У даній роботі встановлено, що в зразках YBCO з порушеною за рахунок гетеровалентного легування стехіометрією за співвідношенням катіонів виникає додаткова більш повільна форма слабо зв'язаного кисню. Остання відрізняється значно більш повільною кінетикою релаксації – швидкістю встановлення нових значень вмісту кисню після зміни термодинамічних параметрів стану системи. Можна говорити про дві складові слабо зв'язаного нестехіометричного кисню в таких зразках: звичайну «швидку»  $\delta$  і додаткову «повільну»  $\gamma$ ; а загальний вміст кисню в купраті представити такою формулою:  $x = 6 + \delta + \gamma$ .

Досліджені зразки  $YBa_{2-y}Sm_yCu_3O_x$  ( $y = 0 - 0,10$  із кроком 0,02) з порушеним стехіометричним співвідношенням катіонів у позиціях Y та Ba:  $(Y+Sm)/Ba = (1 + y)/(2 - y)$ . Додаткове повільне окиснення  $\gamma$  спостерігається при  $T \leq T_{гр1} = 740^\circ C$ , але ніколи при вищих температурах. Навпаки, лише при  $T \geq T_{гр2} = 840^\circ C$  можливо відновити додатковий вміст кисню  $\Delta x = \gamma$  і повернути зразок до початкового стану  $\gamma = 0$ . Максимальна величина «повільної» складової нестехіометрії сягає атомної концентрації домішкового йону Самарію:  $\gamma_{max} = y$ .

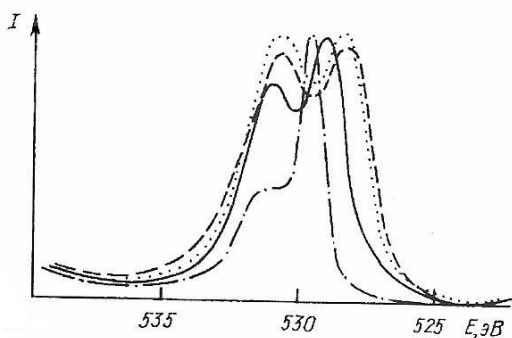
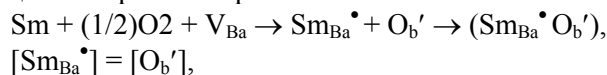


Рис. Рентгенівські фотоелектронні спектри O 1s зразків з різним вмістом кисню.

Одержані результати відповідають такій схемі заміщення Барію Самарієм:



що передбачає компенсацію домішкових донорних центрів Самарію  $Sm_{Ba}^{\bullet}$  додатковою кількістю слабо зв'язаного кисню  $O_b'$  у базисній площині елементарної комірки купрату. Наявність Оксигену у ступені окиснення -1 у легуваному купраті барію-ітрію виявлена рентгенівськими фотоелектронними спектрами (піки при 531 еВ на рис.).

Кінетика ізотермічного окиснення і відновлення по «повільній» складовій кисневої стехіометрії була вивчена гравіметрично відповідно при  $T_{гр1} = 740^\circ C$  і

$T_{гр2} = 840^\circ C$  на зразках у вигляді пластин  $14 \times 5 \times 1$  мм. Знайдені коефіцієнти дифузії описуються рівнянням Арреніуса:

$$D = 1,14 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{110 \text{ кДж/моль}}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}$$

Вони значно менші за відомі літературні дані для звичайної, «швидкої» складової кисневої стехіометрії нелегуваного купрату 123 (табл.2). Знайдена величина енергії активації «повільної» дифузії також значно відрізняється, вона в 4,5 рази вище за літературні дані.

1. Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А. и др.  $P_{O_2} - T$  фазовая диаграмма купрата бария-иттрия  $YBa_2Cu_3O_{9-y}$  // Доклады АН УССР. – 1988. – №3. – С.59-62.

2. 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.