

[4] Мержанов А.Г., Макаров А.В., Романов Г.В., Верхотуров Е.Н., Боровинская И.П., Нерсисян М.Д., Пересада А.Г., Баринов Ю.Н., Морозов Ю.Г. Термостимулированная десорбция кислорода в сверхпроводящей керамике $Y-Ba-Cu-O$. Препринт, Черногловка, 1988.

Институт структурной
макрокинетики АН СССР

Поступило в Редакцию
17 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
4 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 11

11 июня 1989 г.

05.4

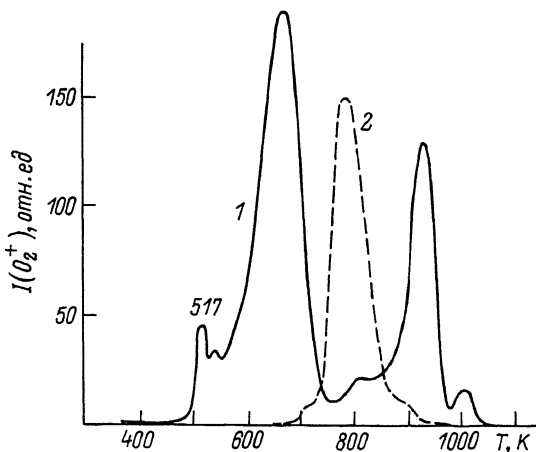
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ $Y-Ba-Cu-O$

А.Г. Мержанов, А.В. Макаров,
Г.В. Романов, Е.Н. Верхотуров,
В.И. Горшков, И.П. Боровинская,
М.Д. Нерсисян, А.Г. Пересада,
Ю.Н. Баринов, Ю.Г. Морозов

Известно, что в керамических сверхпроводниках связи кислорода с кристаллической матрицей непрочны, и при повышенных температурах может иметь место необратимое „кислородное обеднение“ керамики, что сказывается на ее сверхпроводящих свойствах [1]. Поэтому исследование термостимулированной десорбции (ТСД) кислорода в оксидных сверхпроводниках вызывает большой интерес. В работе [2] измерялось парциальное давление кислорода при различных температурах в замкнутом объеме, содержащем сверхпроводник состава $YBa_2Cu_3O_7$ (начальное давление 10^{-5} Па). Температурная зависимость парциального давления содержала один широкий максимум, расположенный в районе 900 К.

В данной работе применена более тонкая методика изучения ТСД, позволившая измерять скорость выделения кислорода.

Для этих целей использовался высокотемпературный масс-спектрометр МИ-1201. Порошок высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) в количестве нескольких десятков мг помещался в никелевую эффузионную ячейку, которая вакуумировалась до остаточного давления 10^{-5} Па в течение 12 часов при комнатной температуре. Эксперимент по ТСД проводился при ускоряющем напряжении 2.5 кВ, ионизирующем напряжении до 60 В и токе эмиссии до 0.3 мА. Температура ячейки измерялась платино-родиевой термопарой (10% Rh), порошок ВТСП нагревался со скоростью



Зависимость тока ионов кислорода от температуры для керамических образцов. Номера кривых совпадают с номерами продуктов.

$0,07 \text{ K c}^{-1}$. Наблюдавшееся при этом выделение кислорода идентифицировалось по потенциалу ионизации молекулы ($12,1 \pm 0,3 \text{ В}$) [3].

В качестве объектов исследования были выбраны два образца состава $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ с температурой начала сверхпроводящего перехода 91 К . Один из них (продукт № 1) был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], а другой (продукт № 2) путем обычного печного синтеза с применением оксидов.

Характерные кривые ТСД в виде зависимости тока ионов кислорода (как меры скорости ТСД) от температуры представлены на рис. 1.

Анализируя эти кривые, необходимо отметить следующее:

1. На кривых ТСД первого продукта наблюдается три основных максимума, отражающих различные стадии процесса. Каждый основной максимум всегда сопровождается дополнительным боковым максимумом.

2. Имеются заметные различия между поведением исследуемых образцов. Продукт № 2 отчетливо проявляет только один максимум, расположенный в области температур между вторым и третьим максимумами продукта № 1.

3. Суммарная потеря кислорода, определяемая по площади кривых под пиками, составляет около двух ат. ед. для продукта № 1 и одной ат. ед. для продукта № 2. Эти значения подтверждаются данными химического анализа (иодометрия) остатка на содержание кислорода.

Наличие нескольких стадий десорбции кислорода в иттрий-бариевой керамике связано, на наш взгляд, с разными вариантами

Продукт	Время протекания процесса (ч)	Количество кислорода при 517 К ат. ед.	Примечание
№ 1	0.1	0.08	СВС, масса 0.05 кг
№ 3	1.0	0.04	СВС, масса 0.3 кг
№ 4	3.0	0.002	СВС, масса 3.0 кг
№ 2	12.0	0.001	прямой печной синтез

позиционирования атомов кислорода в структуре керамики; второй и третий пики на кривой ТСД, возможно, обусловлены разрывом связей кислорода, соответственно, с трехвалентной и двухвалентной медью [5].

Наибольший интерес вызывает 1-я стадия десорбции кислорода (при $T \approx 500$ К), которую можно назвать „слабосвязанной“. Природу этого явления и его связь с позиционированием атомов кислорода в ВТСП еще предстоит выяснить. Следует отметить, что исследование исходной шихты для синтеза ВТСП, а также отдельных ее составляющих не выявили признаков термостимулированной десорбции кислорода вплоть до 800 К.

Очень важно подчеркнуть, что продукт № 2 содержит значительно меньшее количество „слабосвязанного“ кислорода, чем продукт № 1. Это можно понять, исходя из особенностей СВС процесса. Целевой продукт по методу СВС образуется в сложной многокомпонентной смеси ($0,5 Y_2O_3 + 2 BaO + 2 Cu$), в результате реакции горения в кислороде. Общая длительность процесса в этих условиях очень мала и обычно зависит от массы синтезируемого продукта. Так при синтезе в режиме горения (СВС) образца массой 0.05 кг общее время процесса с учетом стадии остывания продукта до комнатной температуры составляет около 0.1 часа. За это время кислород, возможно, не успевает полностью продиффундировать в объеме кристаллической решетки и частично остается в „слабосвязанном“ состоянии. С этой точки зрения такой продукт СВС следует считать неравновесным. Длительность обычного печного синтеза (для продукта № 2) намного больше (≈ 12 часов). За это время, по-видимому, успевает установиться определенное равновесие, что приводит к значительно меньшей концентрации „слабосвязанного“ кислорода. Зависимость концентрации „слабосвязанного“ кислорода от общего времени протекания процесса получения ВТСП хорошо видна из результатов, приведенных в таблице.

Как видно из таблицы, заметные концентрации „слабосвязанного“ кислорода являются специфической особенностью СВС продуктов. Представляет интерес выявить его роль в процессах сверхпроводимости. Продолжение исследований ТСД с помощью масс-

спектрометрической методики на разным образом приготовленных объектах может дать полезную в принципиальном отношении информацию.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Strobel P., Carroni J.J., Chailout C. et al. // Nature, 1987. V. 327. P. 306-308.
- [2] Burger J.P., Lesueur L., Nicolas M. et al. // J. Physique. 1987. V. 48. P. 1419-1427.
- [3] Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. (Под ред. Кондратьева В.Н.) М.: Наука, 1974. 351 с.
- [4] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. С. 366-368.
- [5] Hewat A.W., Carroni J.J., Chailout C. et al. // Solid State Commun. 1987. V. 64. N 3. P. 301-307.

Институт структурной
макрокинетики АН СССР

Поступило в Редакцию
17 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
4 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 11

11 июня 1989 г.

05.2

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРА ДИССИПАЦИИ ΔH_k БЕГУЩИХ СПИНОВЫХ ВОЛН

А.Г. Гуревич, О.А. Чивилева

В нашей статье [1], посвященной методике измерения параметра диссипации бегущих спиновых (магнитоэлектрических) волн в пленке, было показано, что для поверхностной безобменной спиновой волны в свободной пленке (волны Дэймона-Эшбаха) параметр диссипации ΔH_{k1} связан следующим образом с ω_c -параметром затухания волны, отнесенным ко времени ее распространения:

$$\omega_c = \frac{\delta \Delta H_{k1}}{2} \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_M}{\omega_H} \right), \quad (1)$$

где $\omega_H = \gamma H_{i0}$, $\omega_M = \gamma 4\pi M_0$, H_{i0} - внутреннее постоянное поле, а M_0 - постоянная намагниченность. При этом было использовано следующее соотношение между "шириной кривой" ΔH_k ¹ и параметром

¹ В работе [1] ширина кривой обозначалась $2\Delta H_k$, так что ΔH_k было полушириной.