

## Диффузия и поверхностный энергетический барьер для лабильного кислорода в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

© В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, Б.В. Слободин, К.В. Трифонов, А.Я. Фишман

Институт физики металлов и металлургии Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 августа 1996 г.)

Исследована кинетика изотопного обмена меченых атомов кислорода между газовой фазой и плоскостью  $CuO_{1-\delta}$  кристалла  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при изохронных и изотермических отжигах образцов. Установлены параметры поверхностного барьера для атомов кислорода.

Исследования поверхностных энергетических барьеров для лабильного кислорода в ВТСП-оксидах проводятся в основном для решения технологических задач, связанных с синтезом сверхпроводников и эксплуатацией изделий из них. Соответствующие опытные данные [1,2], полученные при исследовании процессов сорбции или десорбции, характеризуются сильным разбросом. Это может быть связано не только с ошибками эксперимента [3]. Особенности кристаллической структуры ВТСП-соединений обуславливают многоканальный характер кинетики кислородного обмена между ВТСП-оксидом и газовой фазой, что создает проблему идентификации лимитирующего этапа процессов сорбции или десорбции кислорода. Их кинетика в зависимости от постановки эксперимента может определяться как поверхностными, так и одним из многочисленных энергетических барьеров внутри кислородной подрешетки.

Аналогичная ситуация имеет место и при диффузионных исследованиях. При различных температурно-временных условиях отжига в кислородной подсистеме может реализоваться тот или иной вариант массопереноса. Например, в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  он может осуществляться в базисной плоскости  $CuO_{1-\delta}$ , а также с участием атомов кислорода в других позициях [4-6]. Точность измерений концентрационных профилей атомов и качество образцов не позволяют преодолеть указанные затруднения при обработке экспериментальных данных, даже если модель процесса учитывает все типы перескоков атомов кислорода в решетке и на границе ВТСП-оксида с газовой фазой. Более перспективными представляются подходы, позволяющие разбить сложный процесс на отдельно исследуемые элементарные этапы. При этом можно основываться на методике и результатах работ [6,7]. В них были установлены условия, при которых меченые атомы  $^{18}O$ , поступающие в образце из газовой фазы, замещают только определенные позиции или плоскости в кристаллической решетке соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , занятые в исходном образце преимущественно атомами  $^{16}O$ . Указанный позиционно-плоскостной эффект наблюдается при изохронном отжиге образцов. На первом, низкотемпературном, его этапе происходит

изотопный обмен между кислородом, находящимся в газовой фазе и в плоскости  $CuO_{1-\delta}$  оксида.

Целью настоящей работы является исследование данного этапа процесса изотопного обмена и определение параметров поверхностного энергетического барьера для лабильного кислорода в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

### 1. Методика и экспериментальные результаты

Эксперименты выполнены на керамике  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Она была получена спеканием порошка ВТСП с размером частиц в несколько микрон и имела плотность, составляющую 70% от теоретической. Специальные эксперименты показали, что в таких образцах кинетика изотопного обмена оказывается одинаковой для кристаллитов, выходящих на внешнюю поверхность и расположенных на глубине в десятки микрон, т.е. газообразный кислород при отжигах свободно проникал в пространство между кристаллитами. При рентгенографических исследованиях установлена однофазность используемых образцов. Температура и ширина сверхпроводящего перехода для них оказались равными соответственно 90 и 1.0 К.

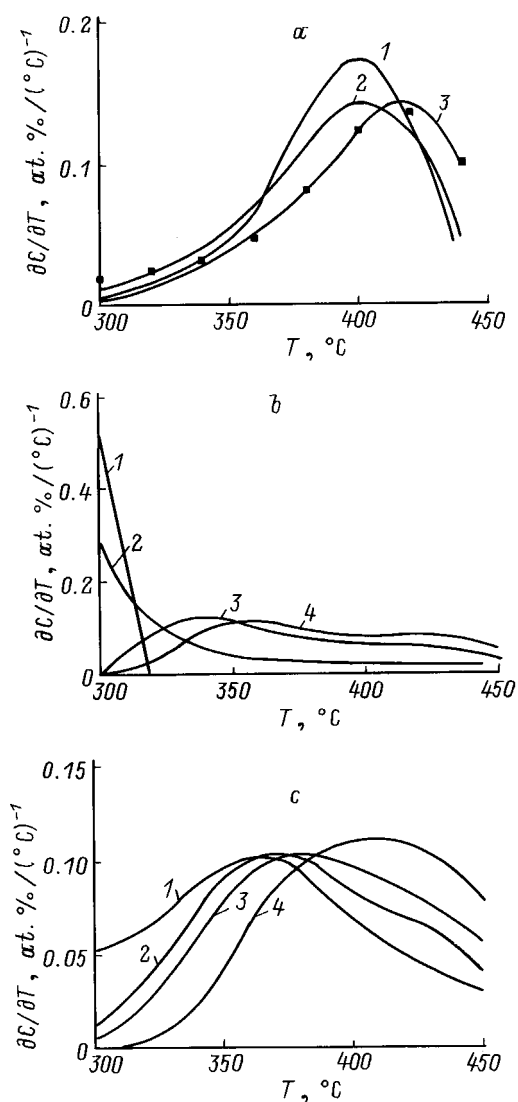
Диффузионные отжиги проводились в атмосфере кислорода, обогащенного на 80% изотопом  $^{18}O$ , при давлении 1 atm. Объем используемой при этом кварцевой трубы был достаточно большим для того, чтобы в процессе отжига не происходило заметного изменения изотопного состава газа. Это было подтверждено специальными экспериментами, в ходе которых отжиги проводились как с заменой, так и без замены кислорода в кварцевой трубе, а затем измерялось содержание изотопов  $^{16}O$  и  $^{18}O$  в тех и других образцах. При реализованных в эксперименте условиях (давлении, температурах и временах отжига) не зафиксировано изменения общего числа атомов кислорода в приповерхностных слоях исследуемых образцов. Параметры сверхпроводящего перехода при этом также оставались постоянными, что косвенно указывает на неизменную концентрацию кислорода в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [8]. В общем случае параметры

поверхностного энергетического барьера для атомов кислорода могут зависеть от давления в газовой фазе и содержания кислорода в образцах [3]. В настоящей работе они определялись в условиях, близких к термодинамически равновесным, когда значение параметра  $\delta$  составляло около 0.1.

Продолжительность изотермических выдержек при изохронных отжигах составляла 4 h, а температура каждого последующего отжига на  $20^\circ\text{C}$  превышала предыдущую. Наряду с изохронными проводились изотермические отжиги. Время выхода на постоянную температуру было менее 10 min. После каждого отжига образец охлаждался до комнатной температуры и проводилось измерение концентрационных профилей атомов  $^{18}\text{O}$ , а в некоторых случаях и  $^{16}\text{O}$ . Время охлаждения равнялось приблизительно 1 min. Температура с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Кварцевая труба при отжигах была размещена внутри массивного металлического цилиндра. Благодаря этому в пределах указанной точности измерений градиент температур в зоне расположения образцов отсутствовал.

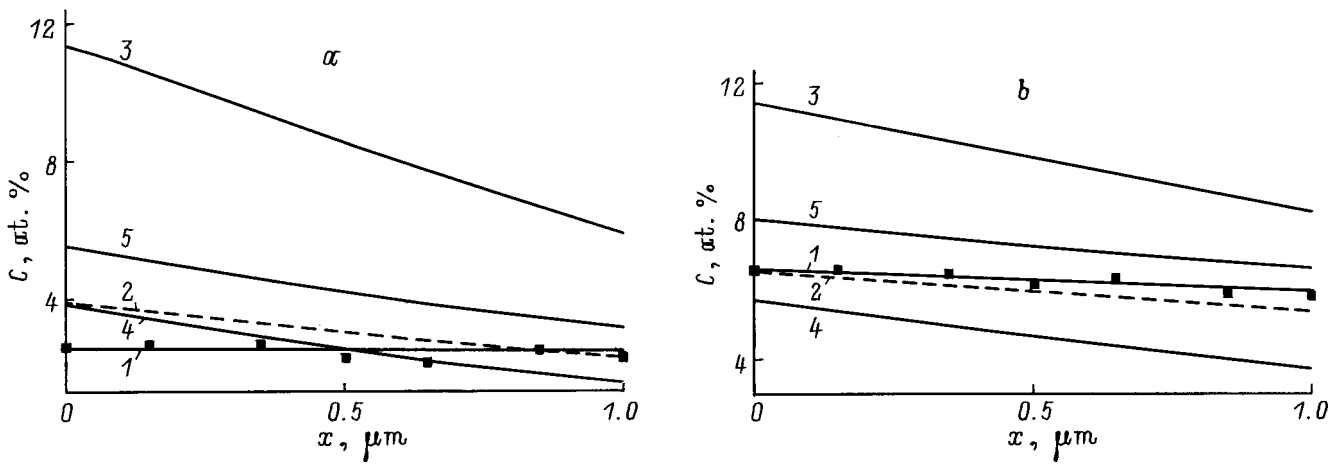
Концентрационные профили  $C(x)$  изотопа  $^{18}\text{O}$  без разрушения образцов до глубины  $x \cong 1 \mu\text{m}$  измерялись с помощью методики ядерного микроанализа. Систематически исследовались только профили атомов  $^{18}\text{O}$ , а концентрации изотопа  $^{16}\text{O}$  определялись только для контроля суммарного содержания кислорода. При ядерном микроанализе были использованы реакции  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  и  $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}^*$ . Энергии первичных протонов и дейтронов равнялись соответственно 762 и 900 KeV при диаметре пучков 0.1 см, т. е. при измерениях концентрации имело место усреднение по большому числу кристаллитов. Исследуемая плоская поверхность образцов устанавливалась перпендикулярно оси первичного пучка, угол регистрации продуктов ядерной реакции составлял  $160^\circ$ . Их энергетический спектр измерялся с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора диаметром около 1 см. Среднеквадратичная погрешность при измерении концентраций изотопа  $^{18}\text{O}$  составляла 5–10%, а для  $^{16}\text{O}$  не превышала 1%. В принципе могла быть достигнута и более высокая точность, но предпочтение отдавалось снижению дозы облучения образцов.

Технология эксперимента была такова, что на одном образце проводилось большое число измерений концентрационных профилей, при этом для каждого анализа выбирался участок поверхности, не подвергавшийся облучению в предыдущих опытах. С помощью такого приема практически исключалось влияние на исследуемые процессы легирования поверхностных слоев изотопами водорода, а также углеродом из углеводородной пленки, формирующейся на поверхности образцов при их облучении протонами или дейтронами.

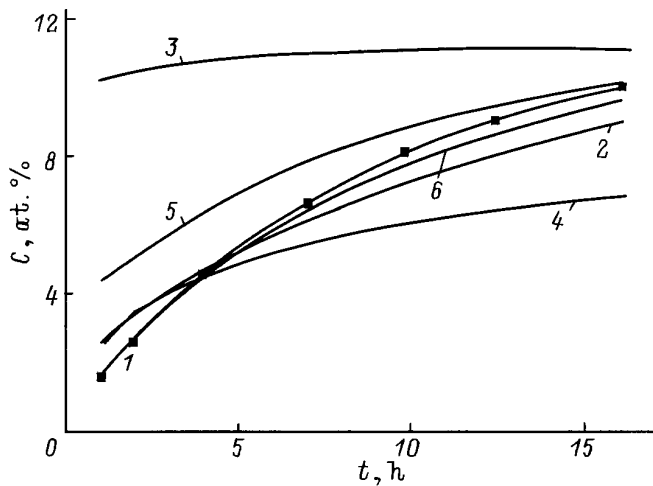


**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\frac{\partial C}{\partial T}$  для изотопного обмена на первой стадии изохронного отжига: экспериментальные данные для глубины  $1 \mu\text{m}$  (точки) и расчетные кривые для кристалла с  $b \cong 4 \mu\text{m}$  и  $\nu = \nu_b = 10^{12} \text{ Hz}$ . а)  $x = 1 \mu\text{m}$ ;  $E = 0-0.9$ ,  $E_b = 1.635$  (1),  $E = 1.1$ ,  $E_b = 1.635$  (2),  $E = 1.12$ ,  $E_b = 1.67 \text{ eV}$  (3); б)  $E = 1.2$ ,  $E_b = 0 \text{ eV}$ ;  $x \cong 0$  (1), 0.15 (2), 0.5 (3) и  $0.7 \mu\text{m}$  (4); в)  $E = 1.2$ ,  $E_b = 1.635 \text{ eV}$ ;  $x \cong 0$  (1), 0.2 (2), 0.3 (3) и  $0.7 \mu\text{m}$  (4).

Экспериментальные данные, полученные при проведении изохронных и изотермических отжигов, представлены на рис. 1 и рис. 2 и 3 соответственно. Условия нормировки для концентрации выбраны таким образом, что ее значение 100% соответствует заполнению всех позиций в кислородной подрешетке соединения. Обсуждение опытных результатов проводится в следующем разделе работы. Здесь отметим лишь одно обстоятельство. Из рис. 1 видно, что на зависимости  $\frac{\partial C}{\partial T}$  от температуры  $T$  в интервале температур  $320-450^\circ\text{C}$  четко проявился пик изохронного отжига. Прирост концентрации  $\Delta C$  к моменту завершения



**Рис. 2.** Концентрационные профили для атомов  $^{18}\text{O}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  после изотермических отжигов при  $T = 673\text{ K}$  и  $t = 2$  (а),  $7.1\text{ h}$  (б). 1 — экспериментальные данные, 2 — численное решение уравнения (1) для  $b \cong 4\ \mu\text{m}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ , 3 — асимптотическая зависимость в отсутствие потенциального барьера на границе:  $\nu = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12\text{ eV}$ , 4 — асимптотика (2) для  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ , 5 — асимптотика (3) для  $b \cong 4\ \mu\text{m}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ .



**Рис. 3.** Зависимость концентрации  $C(x, t)$  атомов  $^{18}\text{O}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  от времени изотермических отжигов при  $T = 673\text{ K}$  и  $x = 0.15\ \mu\text{m}$ . 1 — экспериментальные данные, 2 — численное решение уравнения (1) для  $b \cong 4\ \mu\text{m}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ , 3 — асимптотическая зависимость в отсутствие потенциального барьера на границе  $\nu = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12\text{ eV}$ , 4 — асимптотика (2) для  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.12$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ , 5, 6 — асимптотика (3) для  $b \cong 4\ \mu\text{m}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E_b = 1.67$ ,  $E = 1.12$  (5) и  $1\text{ eV}$  (6).

формирования пика равнялся  $10.9\text{ at. \%}$ , а отношение  $\Delta C/\gamma$  составило  $13.6\text{ at. \%}$  ( $\gamma = 0.8$  — степень обогащения кислорода изотопом  $^{18}\text{O}$ ). Указанная величина  $\Delta C/\gamma$  соответствует замещению атомами  $^{18}\text{O}$  позиций в плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$ , где концентрация атомов кислорода  $C$  равна  $14.28(1 - \delta) \cong 13.8\text{ at. \%}$ . Это дает основание полагать, что на первой стадии изотопного обмена атомы  $^{18}\text{O}$  из газовой фазы замещают

позиции только в плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$ . Поскольку изотермические отжиги (рис. 2, 3) проведены в интервале температур этого пика изохронных отжигов, а времена тех и других близки, можно считать, что и при изотермических отжигах в изотопном обмене участвует только лабильный кислород.

## 2. Изотопный обмен между газовой фазой и плоскостью $\text{CuO}_{1-\delta}$ монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Рассмотрим вначале процесс изотопного обмена для монокристаллических образцов. Как будет показано далее, для реализованных в работе условий эксперимента соответствующие поправки на поликристалличность невелики, и основные экспериментальные результаты могут быть сопоставлены с теоретическими в рамках модели для монокристалла.

Пусть в начальный момент времени в кислородной подсистеме кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  имеются только атомы изотопа  $^{16}\text{O}$ , и образец помещен в атмосферу кислорода  $^{18}\text{O}_2$ . Будем полагать, что градиент концентрации по изотопам кислорода вдоль осей  $Y$  и  $Z$  отсутствует, а состав газовой атмосферы и общее число атомов кислорода в кристалле не меняются. Если считать, что изотопный обмен по кислороду происходит только между газовой фазой и плоскостью  $\text{CuO}_{1-\delta}$  кристалла, то изменение концентрации  $C(x, t)$  атомов  $^{18}\text{O}$  в образце описывается следующей системой уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t);$$

$$C(x, 0) = 0, \quad x > 0; \quad D \equiv D_{xx} = a^2/\tau,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C(0, t) = \frac{\partial}{\partial t} C(b, t) = \frac{1}{a} D \left( \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right)_{x=0} + (C_0 - C(0, t)) / \tau_b, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии меченых атомов кислорода,  $\tau$  и  $a$  — время и длина перескока для атома кислорода в плоскости  $CuO_{1-\delta}$ ,  $b$  — размер кристаллита,  $C_0$  — равновесная концентрация кислорода в плоскости  $CuO_{1-\delta}$ ,  $\tau_b$  — параметр, характеризующий барьер на границе этой плоскости с газовой фазой. При записи уравнений (1) считалось, что скорость изотопного обмена в системе лимитируется либо диффузией в плоскости  $CuO_{1-\delta}$ , либо энергетическим барьером на границе раздела фаз. Анизотропией диффузионных характеристик в плоскости  $CuO_{1-\delta}$  пренебрегалось.

Численные решения системы уравнений (1) в условиях изохронных отжига представлены на рис. 1. Видно, что характер поведения расчетных зависимостей  $\frac{\partial C}{\partial T}$  определяется соотношением между частотами перескоков  $1/\tau$  и  $1/\tau_b$ . При отсутствии барьера, когда  $\tau > \tau_b$  (рис. 1, *b*), и при сопоставимых значениях  $\tau$  и  $\tau_b$  (рис. 1, *c*) расчетные данные не согласуются с экспериментальными. В то же время при существенном энергетическом барьере для атомов кислорода на границе плоскости  $CuO_{1-\delta}$  с газовой фазой, когда  $\tau \ll \tau_b$ , теоретические и опытные результаты находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом (рис. 1, *a*). Оно достигается в широком диапазоне значений энергий активаций  $E$ ,  $E_b$  и предэкспоненциальных факторов  $\nu$ ,  $\nu_b$  для частот перескоков  $1/\tau$  и  $1/\tau_b$ . В качестве примера на рис. 1, *a* расчетные зависимости приведены для случая одинаковых величин предэкспоненциальных факторов  $\nu = \nu_b = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Для частоты  $\nu_b$  такие значения типичны в случае, когда скорость изотопного обмена на границе лимитируется десорбцией кислорода. В обратном предельном случае, когда определяющими являются процессы сорбции, можно ожидать существенно более низких значений  $\nu_b$ . Легко показать, что имеет место достаточно слабая зависимость  $E$  и  $E_b$  от соответствующих им значений  $\nu$  и  $\nu_b$ : измерение частотного фактора в любую сторону на порядок сдвигает энергетические параметры на  $\sim 0.1 \text{ eV}$  в противоположную сторону. Изменение размеров кристалла  $b$  также отражается на значениях параметров барьеров, так как смещает положение максимума кривой  $\partial C/\partial T$ : увеличение  $b$  на  $1 \mu\text{m}$  приводит к росту температуры максимума примерно на  $10^\circ\text{C}$ .

Таким образом, данные, полученные с помощью изохронных отжига, однозначно свидетельствуют о наличии существенного поверхностного энергетического барьера в подсистеме, включающей диоксид  $^{18}\text{O}_2$  и атомы кислорода в плоскости  $CuO_{1-\delta}$ .

Проанализируем теперь, в какой мере указанный вывод согласуется с экспериментальными резуль-

татами, полученными при изотермических отжигах образцов. В этом случае помимо численных решений системы уравнений (1) можно получить решения в аналитическом виде для некоторых асимптотических пределов, в том числе при наличии существенного барьера для кислорода на границе кристалла с газовой фазой.

Анализ поведения  $C(x, t)$  начнем с рассмотрения случая  $Dt < b^2$ , когда поведение  $C(x, t)$  можно описывать асимптотическим выражением, полученным для полубесконечного образца [1],

$$C(x, t)/C_0 = \text{erfc}(y) + \sum_{i=1}^2 \frac{\eta}{\eta_i - 2\eta} \exp\left\{ \eta_i x/a + \eta_i^2 t/\tau \right\} \text{erfc}\left( y + \eta_i \sqrt{t/\tau} \right),$$

$$y = x/(4Dt)^{1/2}, \quad \eta = \tau/\tau_b,$$

$$\eta_{1,2} = (1 \pm \sqrt{1 - 4\eta})/2. \quad (2)$$

В рассмотренном диапазоне времен отжига  $t \leq t_0$  ( $t_0 = \tau(b/a)^2$ ) концентрационный профиль  $C(x, t)$  (2) при  $\eta \ll 1$  описывается существенно более слабой зависимостью, чем  $\text{erfc}\{x/(4Dt)^{1/2}\}$ . Концентрация атомов  $^{18}\text{O}$  на поверхности образцов остается много меньше  $C_0$  во всем интервале  $t \leq t_0$ , если  $b/a \ll \tau_b/\tau$ . В этом случае насыщение поверхностного слоя атомами  $^{18}\text{O}$  не может быть достигнуто при временах  $t \leq t_0$ , допускающих приближение полубесконечного кристалла.<sup>1</sup>

Ситуация с  $b/a \ll \tau_b/\tau$  наиболее интересна и для времен отжига  $Dt \geq b^2$  ( $t \geq t_0$ ), когда существует конечный размер образцов. В этом случае для  $C(x, t)$  в соответствии с [1] имеем

$$C(x, t)/C_0 = 1 - \cos \left[ \left( \eta b/(2a) \right)^{1/2} (2x/b - 1) \right] \times \exp\{-t/t_2\} = 1 - \exp\{-t/t_2\} + \eta(b/a) \times (x/b - 1/2)^2 \exp\{-t/t_2\}, \quad t_2 = \tau_b(b/2a). \quad (3)$$

В указанных условиях  $b/a \ll \tau_b/\tau$  и  $t \geq t_0$  концентрация атомов  $^{18}\text{O}$  по размеру зерна выравнивается за счет диффузионных процессов в плоскости  $CuO_{1-\delta}$  быстрее, чем происходит ее рост на границе. В результате концентрационные профили  $C(x, t)$  в (3) описываются слабой параболической зависимостью. При этом концентрация изотопов на границах достигает равновесной за время  $t \geq t_2$ .

Соответствующие асимптотическим выражениям (2) и (3) зависимости концентрации от глубины представлены на рис. 2 и 4. При этом на рис. 4, *a* и 4, *b* они приведены для различных значений отношения  $\tau_b/\tau$ .

<sup>1</sup> В случае  $b/a \gg \tau_b/\tau$  концентрация  $C(x, t)$  может уже в указанном интервале  $t \leq t_0$  асимптотически приближаться к характерной для случая постоянного источника при временах отжига  $t \geq t_1$ , где  $t_1 = \tau_b^2/\tau$ .

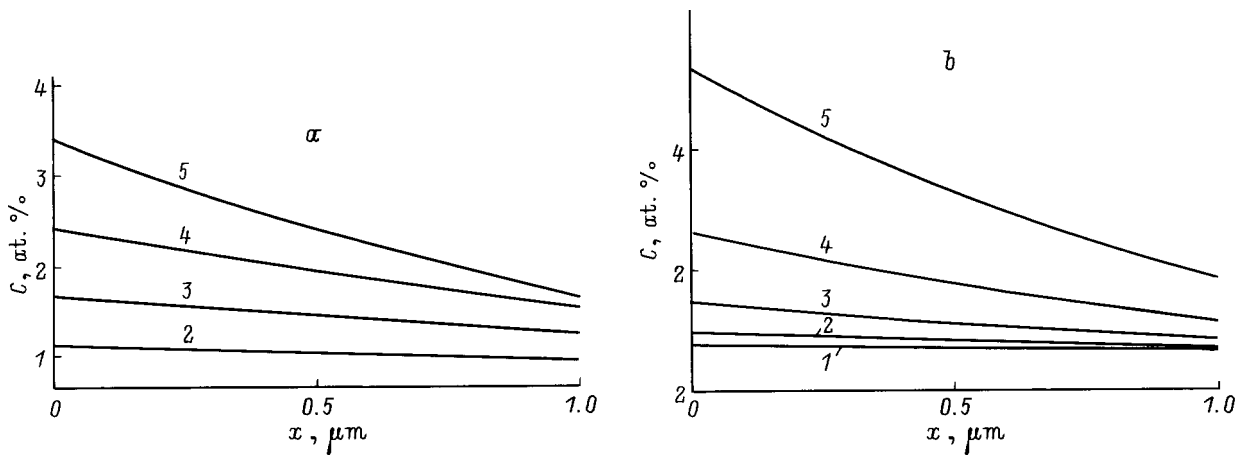


Рис. 4. Влияние изменений параметра  $E$  на расчетные концентрационные профили  $C(x, t)$  атомов  $^{18}\text{O}$  в плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$  при  $T = 673\text{ K}$  и значениях  $t = 2\text{ h}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ .  $E$  (eV): 1 — 0.9, 2 — 0.95, 3 — 1.0, 4 — 1.05, 5 — 1.1.  $a$  — асимптотика (2) для полубесконечного образца,  $b$  — асимптотика (3) для монокристалла с  $b \approx 4\text{ }\mu\text{m}$ .

Видно, что при возрастании  $\tau_b/\tau$  происходит существенное сглаживание концентрационных профилей. Рассматриваемая область варьирования параметра  $\tau_b/\tau$  сравнительно невелика. Так, например, при фиксированных величинах  $\nu$ ,  $\nu_b$ ,  $E_b$  и  $b$  соответствующий интервал значений  $\tau_b/\tau$  определяется изменением энергии активации диффузии кислорода примерно на  $0.2\text{ eV}$ . При этом хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений концентрации  $^{18}\text{O}$  достигается при величине  $\tau_b/\tau \sim 10^4 - 10^5$  (рис. 2, 4). Указанным значениям  $\tau_b/\tau$  соответствует энергия активации диффузии  $E \approx 1\text{ eV}$  при  $\nu = 10^{12}\text{ s}^{-1}$ . Расчетные результаты, соответствующие приближению постоянного источника, как видно из рис. 2, сильно отличаются от опытных данных. Практически полное отсутствие на последних координатной зависимости концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  после изотермических отжигов подтверждает вывод о наличии заметного энергетического барьера для лабильного кислорода на границе кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с газовой фазой.

Проанализируем теперь временные зависимости  $C(x, t)$  для изотерм при заданной глубине  $x = \text{const}$ . Согласно (2), начальный рост концентрации атомов  $^{18}\text{O}$  вблизи поверхности со временем происходит пропорционально  $\sqrt{t}$ . Это связано с тем, что количество поступающих в образец из газовой фазы атомов  $^{18}\text{O}$  ( $\sim t/\tau_b$ ) распределяется по глубине диффузионного слоя  $\bar{x} \sim (Dt)^{1/2}$ . В результате концентрация  $^{18}\text{O}$  на поверхности оказывается тем меньше, чем выше коэффициент диффузии  $D$ . Если  $b/a \gg \tau_b/\tau$ , такой характер временной зависимости может сохраняться во всем диапазоне времен отжига  $t \leq t_1$ , где  $C(x, t) \ll C_0$ . В обратном предельном случае  $b/a \ll \tau_b/\tau$ , начиная со времен  $t \geq t_0$ , становится существенным конечный размер кристалла. При этом атомы  $^{18}\text{O}$  почти равномерно распределяются по всему образцу (3). В результате концентрация

должна линейно расти со временем при  $t_0 \leq t \ll t_2$  и экспоненциально приближаться к  $C_0$  при  $t \geq t_2$ . Сравнение с экспериментом (рис. 3) показывает, что наблюдаемый рост концентрации на поверхности хорошо описывается расчетными и асимптотическими временными зависимостями при найденном значении отношения  $\tau_b/\tau (E \approx 1)\text{ eV}$ . При этом асимптотика (3) дает хорошие результаты во всем диапазоне рассматриваемых времен. Это позволяет оценить  $\tau_b \sim 1\text{ s}$  при  $673\text{ K}$ .

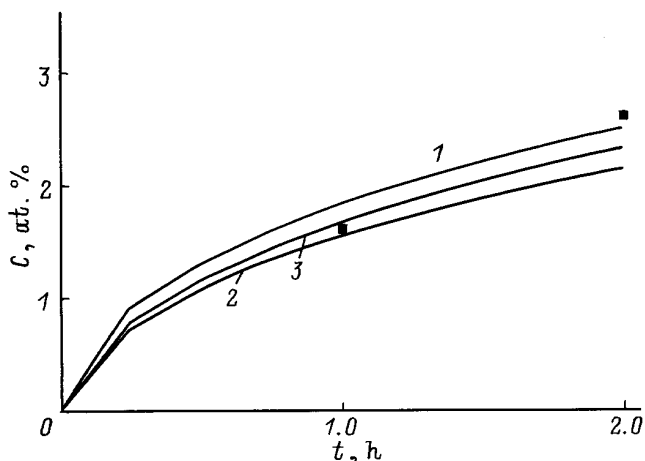
Таким образом, характер временных зависимостей концентрационных профилей при изотермических отжигах также подтверждает вывод о наличии существенного энергетического барьера для лабильного кислорода на границе кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с газовой фазой. Отметим, что параметры поверхностного энергетического барьера, полученные при обработке кривых изохронного и изотермического отжигов, находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом.

### 3. Влияние поликристалличности на поведение $C(x, t)$

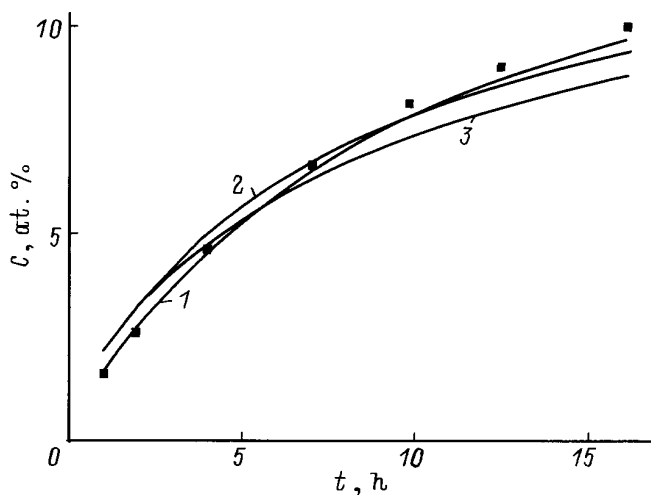
При анализе влияния поликристалличности на рассматриваемые зависимости необходимо учитывать, что за время эксперимента диффузионные процессы успевают пройти лишь в плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$ . Процессы отсоса атомов диффузанта из нее и диффузия в других базисных плоскостях практически отсутствуют. В результате при усреднении по кристаллитам с различной ориентацией должны рассматриваться только диффузионные процессы в плоскостях  $\text{CuO}_{1-\delta}$ . При этом для кристаллитов, неодинаково ориентированных относительно поверхности образца, имеет место различие диффузионных путей на за-

данной глубине  $x$  от поверхности. Кроме того, нужно принимать во внимание то, что в использованных нами пористых образцах кристаллиты независимо от их положения находятся в непосредственном контакте с газовой фазой. В результате диффузионные процессы связаны со всеми поверхностями кристаллитов, и процедура усреднения должна учитывать возможность изменения граничных условий в плоскостях  $\text{CuO}_{1-\delta}$  и наличие соответствующего распределения размеров как кристаллитов, так и плоскостей  $\text{CuO}_{1-\delta}$  в них. При отсутствии детальной информации о необходимых функциях распределения кристаллитов по ориентации, размерам, форме учет поликристалличности при описании диффузионных процессов может носить лишь качественный характер.

Очевидно, что чем более однородным является распределение атомов  $^{18}\text{O}$  по плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$  (и как следствие по кристаллиту), тем менее существенную роль играет ориентационное усреднение по сравнению с усреднением по размерам зерен. Наоборот, в диапазоне малых времен, когда диффузия описывается приближением полубесконечной среды, усреднение по размерам кристаллитов становится не актуальным. В связи с этим, во-первых, рассмотрим влияние ориентационного усреднения на изотермы  $C(x, t)$  при сравнительно малых временах диффузионных отжигов  $t \ll t_0$ , когда имеют место наиболее ощутимые изменения концентрационного профиля с глубиной в кристаллитах; во-вторых, проведем учет распределения по  $b$  для времен отжига  $t > t_0$ , когда концентрационный профиль для атомов  $^{18}\text{O}$  в кристаллите



**Рис. 5.** Влияние ориентационного усреднения на расчетные зависимости концентрации  $C(x, t)$  атомов  $^{18}\text{O}$  в полукристалле от времени отжига при  $T = 673\text{ K}$  и значениях  $x = 0.15\ \mu\text{m}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.0$ ,  $E_b = 1.64\text{ eV}$ . Точки — эксперимент; 1 — расчет для монокристалла, 2, 3 — расчет для поликристалла в отсутствие и при учете диффузионных потоков через боковые поверхности кристаллита соответственно.



**Рис. 6.** Влияние усреднения по размерам кристаллитов на расчетные зависимости концентрации  $C(x, t)$  атомов  $^{18}\text{O}$  в полукристалле от времени отжига при  $T = 673\text{ K}$ . Точки — эксперимент. 1–3 — расчет для поликристалла при значениях  $x = 0.15\ \mu\text{m}$ ,  $\nu = \nu_b = 10^{12}\text{ Hz}$ ,  $E = 1.0$ ,  $E_b = 1.67\text{ eV}$ ,  $d/b = 0.25$  (1), 1 (2), 2 (3).

почти отсутствует (3). Результаты соответствующих расчетов для изотерм  $\overline{C(x, t)}$  представлены на рис. 5 и 6.

При ориентационном усреднении (рис. 5) использовалось асимптотическое выражение (2) для  $C(x, t)$  в монокристалле и предполагалась кубическая форма кристаллитов. Плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$  в кристаллитах считались ориентированными с одинаковой вероятностью под углом  $\alpha$  к внешней поверхности поликристалла. Видно, что увеличение диффузионного пути при ориентационном усреднении (кривая 2) приводит к небольшому понижению концентрации атомов  $^{18}\text{O}$  в поверхностном слое. Однако этот эффект может быть скомпенсирован за счет диффузионных потоков через боковые поверхности кристаллита (кривая 3). Результирующее влияние ориентационного усреднения на поведение  $\overline{C(x, t)}$  оказывается сравнительно слабым.

Расчет  $\overline{C(x, t)}$  при временах  $t > t_0$  (рис. 6) проводился с использованием асимптотики (3) и нормального распределения кристаллитов по размерам с дисперсией  $d$ . Видно, что в случае дисперсии  $d < b$  корректировка полученных результатов укладывается в рамки, соответствующие точности определения параметров энергетического барьера и коэффициента диффузии в плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$ .

Таким образом, влияние поликристалличности на поведение  $\overline{C(x, t)}$  относительно мало и не меняет основных результатов, полученных для монокристалла.

Реализованный в настоящей работе подход к исследованию поверхностного энергетического барьера для атомов кислорода в ВТСП-оксидах отличается

от использованных в литературе следующим. Во-первых, благодаря применению методики изохронных отжигов, были определены температурно-временные режимы обработки образцов, при которых атомы  $^{18}\text{O}$  замещают при изотопном обмене в соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  исключительно позиции в плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$ . С помощью такого приема удалось для лабильного кислорода решить задачу однозначной идентификации лимитирующего этапа при изотопном обмене. Во-вторых, было показано, что параметры поверхностного энергетического барьера для атомов кислорода могут быть установлены не только в экспериментах по сорбции и десорбции, но и посредством измерения концентрационных профилей меченых атомов кислорода в образце после изохронных или изотермических отжигов.

Как отмечалось выше, экспериментальные данные по высоте поверхностного энергетического барьера для атомов кислорода в ВТСП-оксидах характеризуются сильным разбросом. Тем не менее для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  можно отметить следующие закономерности. При исследовании десорбции кислорода [9–11] наблюдаемая энергия активации барьера составляет от 1.7 до 2.1 eV. В опытах по абсорбции получены существенно более низкие от 0.4 до 1.3 eV эффективные энергии активации процесса [10,12–15].

Указанные результаты не противоречат значениям  $\tau_b$ , установленным в нашей работе. Действительно, если предположить, что в наших экспериментах лимитирующим этапом являлась десорбция атомов  $^{16}\text{O}$  из образца, т. е.  $\nu_b \cong 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , то полученные значения  $E_0 \cong 1.6\text{--}1.7 \text{ eV}$  согласуются с данными [9–11]. И наоборот, для поверхностного барьера с  $E_b \leq 1 \text{ eV}$  соответствующий предэкспоненциальный фактор  $\nu_b$  оказывается  $\leq 10^7 \text{ s}^{-1}$ , что естественно лишь при процессах с участием газовой фазы, т. е. в условиях лимитирующего сорбционного процесса.

В рамках проведенных исследований невозможно сделать однозначный вывод о природе потенциально-го барьера при изотопном обмене. Отметим, однако, что в определенных интервалах времен и температур, где имеет место почти однородное распределение концентрации атомов  $^{18}\text{O}$  по глубине образца, изотопный обмен в исследуемой системе с  $\tau_b \gg \tau$  близок по характеру к обычному одноканальному процессу. Обработка экспериментальных результатов, проведенная в модели одноканального процесса, дает значение энергии активации 1.08 eV, что указывает на некоторую предпочтительность сорбционного механизма формирования поверхностного энергетического барьера при изотопном обмене.

Работа выполнена в рамках проекта № 93039 Российской научно-технической программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

## Список литературы

- [1] Ю.М. Байков, Е.К. Шалкова, Т.А. Ушакова. СФХТ **6**, 3, 449 (1993).
- [2] M. Buchgeister, P. Herzog, S.M. Hosseini et al. Physica **C178**, 1–3, 105 (1991).
- [3] Ю.М. Байков, Т.Ю. Дунаева, Т.В. Крачино, М.А. Митцев, Ю.П. Степанов. ФТТ **35**, 6, 1457 (1993).
- [4] В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, А.А. Фотиев и др. ДАН **325**, 4, 757 (1992).
- [5] В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, А.А. Фотиев и др. Письма в ЖЭТФ **58**, 6, 421 (1993).
- [6] В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, К.В. Трифонов и др. ЖЭТФ **106**, 2(8), 648 (1994).
- [7] В.Б. Выходец, К.В. Трифонов, А.Я. Фишман и др. ДАН **330**, 2, 207 (1993).
- [8] T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer et al. Phys. Rev. **B37**, 7516 (1988).
- [9] K.N. Tu, S.I. Park, C.C. Tsuei et al. Appl. Phys. Lett. **51**, 25, 2158 (1987).
- [10] K.N. Tu, N.C. Yeh, S.I. Park et al. Phys. Rev. **B39**, 1, 304 (1989).
- [11] Ю.М. Байков, С.Е. Никитин, Б.Ш. Элькин и др. Письма в ЖЭТФ **14**, 19, 1816 (1988).
- [12] K.N. Tu, C.C. Tsuei, S.I. Park et al. Phys. Rev. **B38**, 1, 772 (1988).
- [13] V.E. Higgins, H. Oesterreicher. Mat. Res. Bull. **24**, 739 (1989).
- [14] G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava et al. J. Less-Com. Met. **150**, 177 (1989).
- [15] Э.А. Григорян, Н.В. Кирьяков, А.Г. Мержанов. СФХТ **5**, 4, 710 (1992).