

процессов критически важно для оптимизации состава материалов и их свойств. Благодаря своим фотолюминесцентным свойствам, данные материалы могут быть использованы в освещении, например, в светодиодах, а также в различных оптоэлектронных устройствах, таких как лазеры и фотодетекторы. Исследования в этой области продолжаются, и дальнейшие оптимизации состава и технологии синтеза могут привести к созданию новых, более эффективных материалов с уникальными оптическими свойствами.

Литература

1. Synthesis, optical and cathodoluminescent properties of borosilicate glass doped with Eu^{3+} / V. A. Kravets [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2023. – Vol. 619 – P. 122558.
2. Synthesis of Scintillating Sodium Boron Glass-Ceramic Materials Containing YNbO_4 : Tb^{3+} Crystallites / M. I. Moskvichyov [et al.] // International Conference on Global Research and Education. – Singapore: Springer Singapore, 2021. – С. 237–242.

**Н. А. Каланда¹, М. В. Ярмолич¹, А. В. Петров¹, А. В. Семченко²,
А. С. Дорошкевич³, А. И. Кругляк³, Р. Ш. Исаев³**

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,

г. Минск, Республика Беларусь,

²Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,

г. Гомель, Республика Беларусь,

³Объединенный институт ядерных исследований,

г. Дубна, Российская Федерация

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В СТРУКТУРЕ СЛОЖНОГО МЕТАЛЛОКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Введение. Процесс оксидирования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ существенно отличается для монокристаллов, плотных текстурированных и пористых изотропных материалов. Например, после отжига поликристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с плотностью равной $4,4 \text{ г/см}^3$ при 723 К и давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$ в течение 15 часов получены следующие сверхпроводящие параметры: $T_c \cong 91 \text{ К}$, $\Delta T \cong 0,5 \text{ К}$ с коэффициентом нестехиометрии $\delta \cong 0,1$. Следует отметить, что, несмотря на многочисленные публикации на эту тему [1, 2], особенности процессов взаимодействия кислорода с плотной керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ изучены недостаточно. Это не позволяет эффективно проводить синтез сверхпроводящего купрата иттрия-бария с оптимальным содержанием и упорядочением ионов кислорода в цепочечных слоях CuO_x .

Известно, что, в процессе облучения, физико-химические свойства высокотемпературного сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ претерпевают существенные изменения, вследствие возникновения различного рода радиационных дефектов, изменяющих концентрацию, подвижность и время жизни носителей заряда. Радиационное воздействие, и, в частности, облучение гамма-квантами, способствует перераспределению анионов в цепочечных слоях CuO_x и стимулирует процессы сорбции-десорбции кислорода [3]. Поэтому, изучение особенностей взаимодействия кислорода газовой фазы с плотным облученным и необлученным купратом иттрия-бария, в различных термодинамических условиях, должно позволить найти пути оптимального насыщения и упорядочения кислорода в анионной подрешетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Методика эксперимента. В качестве исходных реагентов при приготовлении шихты использовались оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO марки «О.С.Ч.». Плотная ($\rho \sim 6,1 \text{ г/см}^3$) керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (образец № 1) синтезировалась в два этапа. На первом этапе осуществлялся отжиг смеси прекурсоров состава $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 4\text{BaCuO}_2$ при температуре 1223 К в течение

17 часов. На втором этапе, полученная шихта состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ прессовалась под давлением 40 кбар. Текстурированная керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (образец № 2) была получена по методике, описанной в работе [4]. Выращивание монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (образец № 3) происходило в условиях направленного массопереноса вещества из верхней таблетки в нижнюю, вследствие существования градиента концентрации между диффузионными парами $(3\text{BaCuO}_2+x\text{CuO})/\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ с различным химическим составом. Образец (№ 4) состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имел плотность $4,9 \text{ г/см}^3$ и был получен стандартным керамическим методом.

Фазовый анализ и рентгеноструктурные исследования купрата иттрия-бария проводились на дифрактометре (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ излучение). Удельное электросопротивление пластин $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ измерялось четырехзондовым методом с использованием платиновых токоподводов в температурном диапазоне $4,2\text{--}300 \text{ К}$.

Термогравиметрический анализ образцов осуществлялся с помощью термоанализатора TGD 7000 (фирма ULVAK SINKU-RIKO, Япония) на воздухе, в интервале температур $300\text{--}1200 \text{ К}$ в платиновых тиглях. Исследование временных зависимостей кривых тока титрования кислорода проводилось на кулонометрическом измерительном комплексе OXYLYT (фирма SensoTech, ФРГ).

Облучение исследуемых образцов гамма-квантами проводилось на гамма-установке «Исследователь». Работа установки основана на использовании радиоактивного изотопа кобальт-60 (Co^{60}) с энергией гамма-квантов $1,25 \text{ МэВ}$.

Результаты и их обсуждение. Изучение влияния плотности образцов на особенности процессов сорбции-десорбции кислорода проводилось по данным термогравиметрического анализа. В этом случае использовались образцы № 1–4. На основании полученных данных установлено, что в процессе термообработки всех образцов в интервале температур $300\text{--}1173 \text{ К}$ при давлении кислорода 10^5 Па и скорости нагрева 250 К/ч , заметные потери массы в образцах № 1–3 начинаются после $\sim 823 \text{ К}$, а в № 4 после $\sim 758 \text{ К}$ (рисунок 1(а)). При дальнейшем увеличении температуры происходит изменение массы образцов № 1–3, причем процесс продолжается и при достижении образцами температуры 1173 К . Десорбция кислорода из образца № 4 заканчивалась при температуре $\sim 1000 \text{ К}$, тогда как для образцов № 1–3 она продолжалась и при температурах выше 1173 К (рисунок 1 (а)).

При достижении 1173 К изменение значений кислородного индекса ($\Delta\delta$) для образцов № 1–3 составляли $0,42\text{--}0,36$, а для № 4 $\Delta\delta = 0,62$. При понижении температуры обнаружено поглощение кислорода, причем только образец № 4 поглотил такое же количество кислорода, какое и выделил (рисунок 1 (б)).

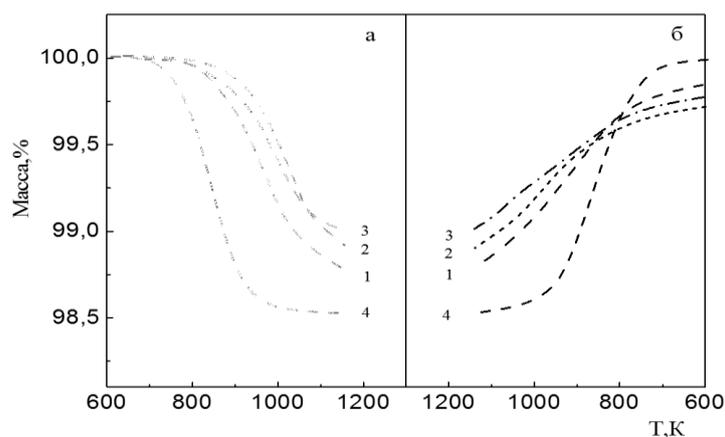


Рисунок 1 – Температурная зависимость изменения массы (%) образцов:
 1 – керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\rho = 6,1 \text{ г/см}^3$), 2 – текстурированная керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 3 – монокристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, выращенный методом диффузионных пар, 4 – керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\rho = 4,9 \text{ г/см}^3$)

Так как температуры начала выделения кислорода для образцов № 1–3 практически одинаковы, а скорость сорбции-десорбции кислорода наименьшая у образца № 3, то следующие исследования особенностей процессов взаимодействия кислорода проводились на последнем образце.

Расчет значений энергий активации процессов окисления образца № 3 при $p_{O_2} = 10^5$ Па с фиксированным по кислороду составом ($\delta = 0,78$) осуществлялся согласно выражению:

$$E_a = -R \{ d \ln(d\delta / d\tau) / d(1 / T) \},$$

где τ – продолжительность процесса,

R – коэффициент пропорциональности,

T – температура эксперимента.

Для этого, на основании экспериментально полученных кривых изменения δ от времени определялись температуры, соответствующие достижению одинаковых значений δ при различных скоростях нагрева ($v = \text{const}$). Затем, для установленного набора температур на каждом этапе в отдельности при фиксированных значениях δ , определялся соответствующий массив скоростей процесса, что позволило построить зависимости $\{ \ln[(d\delta/d\tau)_v] - 1/T \}$ и, как следствие, определить значения энергий активации. При анализе зависимости скорости процесса окисления от температуры в арениусовских координатах ($\delta = \text{const}$) установлено, что наклон прямых $\ln(d\delta/d\tau) = f(1/T)$ монотонно изменяется с увеличением δ . Следует указать, что на начальном этапе окисления E_a имеет минимальные значения ~ 96 кДж/моль (отсутствие напряжений за счет анизотропии коэффициентов расширения). По мере насыщения цепочечных плоскостей CuO_x кислородом величина E_a возрастает до 135 кДж/моль ($\delta < 0,4$).

Наиболее эффективным способом изучения влияния облучения γ -квантами Co^{60} на насыщение и перераспределение анионов в кристаллоструктурных плоскостях CuO_x кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ является построение зависимостей критической температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние (T_c), ΔT и орторомбического искажения кристаллической решетки ($\Delta_{(b-a)}$) от дозы облучения. При сравнении значений T_c и ΔT облученного и необлученного образца № 3, установлено, что облучение γ -квантами Co^{60} с последующим отжигом при температуре 770 К и $p_{O_2} = 5 \cdot 10^5$ Па в течение 12 часов приводит к увеличению скорости роста значений T_c и $\Delta_{(b-a)}$, и уменьшению ширины перехода в сверхпроводящее состояние (рисунок 2).

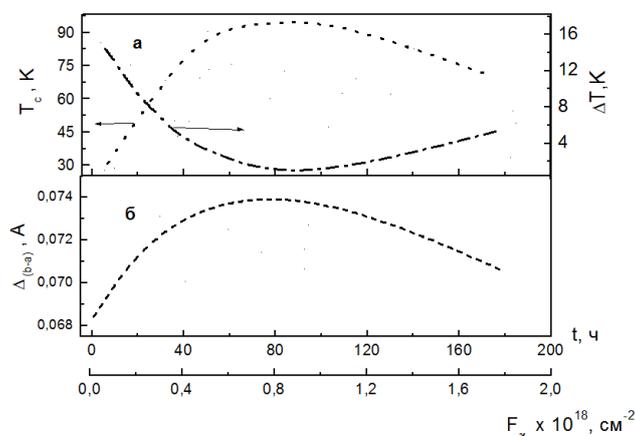


Рисунок 2 – Зависимость сверхпроводящих характеристик T_c (а), ΔT (а) и $\Delta_{(b-a)}$ (б) от времени отжига облученного купрата иттрия-бария при 773К и $p_{O_2} = 10^5$ Па

Можно предположить, что при облучении γ -квантами Co^{60} формируются радиационные дефекты, способствующие ионизации атомов кислорода по схеме $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^0$. Данное обстоятельство содействует более однородному распределению ионов кислорода в анионной подрешетке плотных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ образцов, за счет интенсификации процессов химической диффузии кислорода.

Заключение. В результате проведенных исследований, установлены две стадии поглощения кислорода плотным купратом иттрия-бария, связанные с изменением их кислородной нестехиометрии δ , которая управляемо регулируется параметрами состояния (температура T и парциальное давление кислорода $p\text{O}_2$). Предполагается, что скорость процессов насыщения кислородом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на первой стадии лимитируется диффузией кислорода в отсутствие упорядочения анионов в линейных цепочках CuO_x , тогда как на второй стадии – лимитируется релаксацией различных упругих напряжений.

Установлено, что созданные в процессе облучения γ -квантами дефекты способствуют ускорению процессов насыщения кислородом кристаллов, плотных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и упорядочению анионов в цепочечных слоях CuO_x .

Работа выполнена в рамках проекта БРФФИ № Ф24В-005, проекта № 28-2024, а также в рамках приказа 289 / 2024 п. 17 Программы сотрудничества Беларусь – ОИЯИ.

Литература

1. Термостимулированная десорбция кислорода в сверхпроводящей керамике Y-Ba-Cu-O / А. Г. Мержанов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т. 15, № 11. – С. 4–7.
2. Oxygen bonding in high-temperature superconductors / J.-P. Locquet [et al.] // Europhysics Letters. – 2007. – Vol. 7, № 5. – P. 469–472.
3. Influence of neutron and gamma radiation on YBCO and GaBCO/Ag superconducting bulks / V. Bartunek [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, № 10. – P. 15400–15407.
4. Kalanda, N. A. Electrical conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals under conditions of anionic ordering in $\text{Cu}(1)\text{O}_{1-\delta}$ layers / N. A. Kalanda // Modern Electronic Materials. – 2020. – Vol. 6, № 2. – P. 53–57.

**Н. А. Каланда¹, М. В. Ярмолич¹, А. В. Петров¹, А. В. Семченко², А. Г. Юденков³,
А. Н. Петлицкий³, А. С. Дорошкевич⁴, Р. Ш. Исаев⁴, Ю. Е. Горшкова⁴**

¹НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,

г. Минск, Республика Беларусь,

²Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,

г. Гомель, Республика Беларусь,

³ГЦ «Белмикрoанализ» НТЦ ОАО «Интеграл»,

г. Минск, Республика Беларусь,

⁴Объединенный институт ядерных исследований,

г. Дубна, Российская Федерация

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ЛЕГКИХ ГАЗОВ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ПЛЕНКАХ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

Введение. В настоящее время интенсивно изучается влияние облучения на свойства магнитных материалов [1]. Основной объем исследований выполнен при облучении, главным образом, ионами высоких энергий, протонами и реакторными нейтронами. Встречаются лишь отдельные работы по имплантации однозарядных ионов легких газов (He^+ , с флюенсом $10^{12} \div 10^{16}$ частиц/см²) [2]. Разнообразие материалов, использующихся