

Одноканальная диффузия ионов кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Г.Я. Хаджай, С.В. Савич, Р.В. Вовк

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина
E-mail: bogdanov@karazin.ua; r.v.vovk@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9 марта 2016 г., опубликована онлайн 29 августа 2016 г.

Обсуждаются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что процесс допирования ионами кислорода кристаллов соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при $x > 0,65$ (тетрагональная фаза) с увеличением времени термообработки характеризуется двумя, существенно отличающимися по кинетике, этапами. На первом этапе (начальная стадия отжига) внедрение ионов кислорода происходит ускоренно с энергией активации приблизительно 0,4 эВ. Второй этап (заключительная стадия отжига) характеризуется значительно меньшей скоростью транспорта ионов кислорода с энергией активации порядка 1 эВ. Проведен анализ кинетических закономерностей процесса допирования кислородом по изменению величины электрического сопротивления исследуемого соединения со временем. Показано, что ускоренный транспорт ионов кислорода на начальной стадии процесса внедрения может осуществляться вдоль одномерных скоплений нестехиометрических вакансий в режиме одноканальной диффузии. Заключительный этап внедрения ионов кислорода в исследуемое соединение описывается обычным классическим механизмом диффузии.

Обговорюються експериментальні дані, які свідчать про те, що процес допування іонами кисню кристалів сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при $x > 0,65$ (тетрагональна фаза) зі збільшенням часу термообробки характеризується двома етапами, що істотно відрізняються один від одного. На першому етапі (початкова стадія відпалу) проникнення іонів кисню відбувається прискорено з енергією активації приблизно 0,4 еВ. Другий етап (заключна стадія відпалу) характеризується значно меншою швидкістю транспорту іонів кисню з енергією активації порядку 1 еВ. Проведено аналіз кінетичних закономірностей процесу допування киснем за зміною величини електричного опору досліджуваної сполуки з часом. Показано, що прискорений транспорт іонів кисню на початковій стадії процесу проникнення може здійснюватися уздовж одновимірних скупчень нестехіометричних вакансій в режимі одноканальної дифузії. Заключний етап проникнення іонів кисню в досліджувану сполуку описується звичайним класичним механізмом дифузії.

PACS: 74.72.-h Купратные сверхпроводники.

Ключевые слова: структура высокотемпературных сверхпроводников, кинетика диффузии кислорода, однофайловая диффузия.

1. Введение

Несмотря на то что с момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) прошло уже около 30 лет [1], микроскопический механизм этого уникального физического явления все еще окончательно не выяснен. Согласно современным представлениям [2,3], ключом к пониманию природы ВТСП могут служить необычные явления, наблюдаемые в ВТСП соединениях в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. К их числу можно отнести флуктуационную (ФП) [4,5] и псевдощелевую (ПЩ) [6–8] аномалии, некогерентный электротранспорт [9,10], пере-

ходы типа металл–изолятор [11,12] и релаксационные процессы [13,14], возникающие вследствие реализации необычных механизмов диффузии [15–17] лабильной компоненты. Последние, в свою очередь, могут быть следствием проявления экстремальных внешних воздействий (например, таких, как приложение высокого давления [18–20] или скачкообразное изменение температуры [16]), а также процессов старения при длительной выдержке в воздухе [21].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ — типичный представитель группы оксидных кристаллических соединений, обладающих «высокотемпературной» электрической сверхпрово-

димостью. Эти оксиды являются соединениями с ионно-ковалентной химической связью и дефицитной по кислороду перовкситоподобной кристаллической решеткой.

Общей специфической особенностью, характерной для структурного состояния этих соединений, является наличие упорядоченных образований, состоящих из ионов кислорода. Так, например, в структуре соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ присутствуют кислородные пирамиды и квадраты (рис. 1).

В связи с указанной особенностью кристаллического строения описываемых соединений дефицит ионов кислорода, который характеризуется параметром x , $0 < x < 1$, обуславливает формирование в их структуре упорядоченных одномерных рядов, образованных кислородными вакансиями [22].

Следует подчеркнуть, что сверхпроводящие свойства оксидных соединений (температура перехода T_c , электрическое сопротивление R , величина плотности критического тока J_c и др.) существенно зависят от степени заполнения кристаллической решетки ионами кислорода, т.е. от величины параметра x . Так, например, в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при изменении параметра x от значения $\approx 0,1$ до $\approx 0,4$ наблюдается уменьшение критической температуры T_c от ≈ 92 К до ≈ 50 К, а при значениях $x > 0,5$ сверхпроводимость этого соединения вообще исчезает [23]. Аналогичный эффект наблюдается и в других оксидных «высокотемпературных» сверхпроводниках. Анализ имеющихся литературных данных свидетельствует о том, что для каждого соединения существует оптимальная концентрация кислорода, при которой достигается максимальная температура T_c . Следовательно, информация о количестве ионов кислорода в кристаллической решетке этих веществ весьма важна для совершенствования технологии получения сверхпроводников с оптимальными электрическими свойствами.

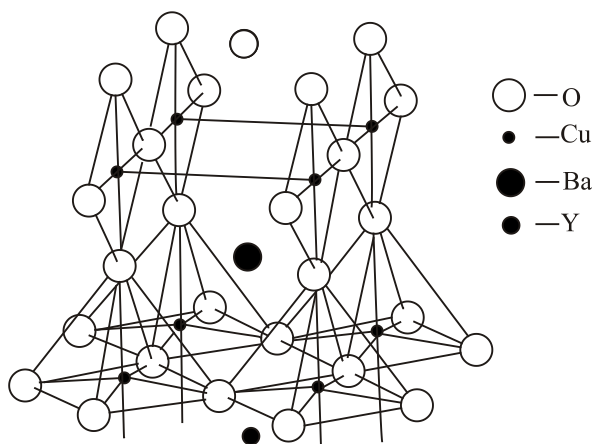


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Технологически изменение концентрации кислорода осуществляют путем высокотемпературного отжига в атмосфере кислорода образцов с существенным дефицитом ионов кислорода, характеризующимся в исходном состоянии значениями параметра $x \geq 0,4$ [24]. В результате такой термообработки происходит диффузионное насыщение кристалла дополнительным количеством ионов кислорода.

В связи с особенностью структуры описываемых оксидных соединений можно полагать, что диффузия ионов кислорода в образцах, имеющих в своей структуре упорядоченные ряды структурных (нестехиометрических) вакансий, может отличаться от обычного классического механизма диффузии ионов в кристаллах. Поскольку степень насыщения кислородом таких соединений в конечном итоге определяет их особые электрические свойства, изучение механизма диффузии ионов кислорода в этих веществах является весьма актуальной задачей. Обсуждению механизма диффузии ионов кислорода в ионно-ковалентных оксидах на примере соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и посвящена данная статья.

Процесс диффузии ионов кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ изучался в целом ряде работ [25–28]. В частности, авторы работы [26] изучали диффузию кислорода в образцах, характеризующихся в исходном состоянии значением параметра $x \approx 0,65$, т.е. в образцах с повышенной концентрацией «структурных» вакансий в виде одномерных рядов. Кислород внедряли в исходные образцы путем их термообработки в атмосфере кислорода.

Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что процесс диффузии ионов кислорода в изучаемое соединение с увеличением времени термообработки характеризуется двумя, существенно отличающимися по кинетике, этапами. Первый этап (на начальной стадии отжига) происходит очень быстро с относительно малой энергией активации $\approx 0,4$ эВ. Второй этап (заключительная стадия отжига) происходит медленно и характеризуется существенно большей энергией активации ≈ 1 эВ. Эти результаты, а также экспериментальные данные, полученные в других работах (см. [25–28]), свидетельствуют о существовании двух различных механизмов диффузии ионов кислорода в изучаемом соединении. Обнаруженный эффект связывали с явлением фазового превращения тетрагональной кристаллической решетки исходных образцов в орторомбическую кристаллическую решетку [26]. Это фазовое превращение реализуется в исследуемом веществе по мере заполнения структурных вакансий ионами кислорода, т.е. при $x \rightarrow 0$. Однако такое объяснение не нашло своего подтверждения, так как было установлено, что фазовое превращение происходит при достижении значения параметра $x \approx 0,05-0,1$, т.е. на заключительной стадии процесса диффузионного насыщения исходных образ-

цов ионами кислорода. Облегченная же диффузия кислорода наблюдается на самой начальной стадии термообработки.

В данной статье предлагается иная трактовка описываемого эффекта. По нашему мнению, облегченная диффузия ионов кислорода в исследуемом соединении на начальной стадии термообработки связана с тем, что транспорт кислорода в этом случае реализуется механизмом одноканальной диффузии (single file diffusion) [29–32]. Возможность действия этого механизма диффузии ионов обусловлена наличием в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при $x \approx 0,4-1$ упорядоченных рядов кислородных вакансий (одномерных полых каналов). Диффузия кислорода вдоль таких одномерных каналов может осуществляться при значительно меньших энергетических затратах, необходимых для реализации элементарного акта диффузии иона, так как при этом нет необходимости в затрате энергии на образование собственно вакантного места.

По мере насыщения ионами кислорода исходной тетрагональной кристаллической решетки на начальном этапе термообработки происходит заполнение упорядоченных скоплений вакансий и реализуется структурное превращение в орторомбическую фазу. При этом параметр $x \rightarrow 0$ и диффузия ионов кислорода может осуществляться только обычным механизмом классической диффузии, предполагающим образование термических вакансий [34].

Экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу достоверности предлагаемого объяснения эффекта облегченной диффузии ионов кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в тетрагональной фазе обсуждаются в следующем разделе.

2. Экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу правильности гипотезы о действии механизма одноканальной диффузии ионов кислорода в оксидном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

В основе классической теории диффузии частиц в кристаллах лежит так называемая модель случайных блужданий [33]. Согласно этой модели, все направления тепловой миграции частиц равновероятны в трех измерениях, т.е. направление каждого последующего элементарного акта перемещения частицы не зависит от предыдущего. В соответствии с этой моделью, среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы описывается формулой Эйнштейна–Смолуховского:

$$\langle L^2(t) \rangle = 2Dt. \quad (1)$$

Здесь D — коэффициент, t — время диффузии. Соответственно, средняя величина смещения диффундирующей частицы из некоторого исходного положения

изменяется со временем по закону $\langle L \rangle = (2Dt)^{1/2}$. Таким же законом описывается и перемещение фронта диффузии: смещение плоскостей равной концентрации в диффузионной зоне. Именно поэтому изменение концентрации диффундирующих частиц с координатой и временем описывается законами Фика, а эффективность процесса диффузионного проникновения частиц в кристаллическую среду характеризуется величиной коэффициента диффузии: $D = \langle L^2 \rangle / 2t$.

Таким образом, согласно классической теории диффузии частиц в кристаллах, среднеквадратичное смещение $\langle L^2 \rangle \sim t$, и эта зависимость является основным законом, характеризующим кинетику изменения концентрации диффундирующих ионов в кристаллах. Следует при этом отметить, что в случае классического механизма диффузии, величина $\langle L \rangle$ (среднее диффузионное смещение) значительно меньше суммарного пути L_0 , которое перемещающаяся частица преодолевает за то же самое время. Это обстоятельство обуславливает низкую эффективность переноса вещества классическим механизмом диффузии в кристаллах.

В случае же одноканальной диффузии движущаяся частица перемещается в одномерном канале, образованном структурными вакансиями, т.е. миграция частицы ограничена только одним направлением [29–31]. Кроме того, для каждого элементарного акта перемещения частицы в новое положение в пределах канала имеется вакантное место. Оба эти фактора обуславливают высокую эффективность переноса вещества этим механизмом. Конечно, механизм одноканальной диффузии может реализоваться только при неполном заполнении канала диффундирующими частицами, т.е. только в том случае, когда частицы расположены на достаточно большом расстоянии, исключающем их взаимодействие.

Учитывая указанную специфику перемещения частицы в режиме одноканальной диффузии, покажем, что зависимость среднеквадратичного смещения от времени, т.е. кинетика перемещения фронта диффузии, должна описываться иным законом, отличающимся от соотношения (1). Действительно, если воспользоваться моделью случайных блужданий применительно к частице, движущейся в одном направлении и не испытывающей взаимодействия с другими частицами (аналог одноканальной диффузии), то среднеквадратичное смещение может быть описано с помощью следующего соотношения:

$$\langle L^2(t) \rangle = \lambda \langle L(t) \rangle. \quad (2)$$

Здесь $\langle L(t) \rangle$ — среднее смещение диффундирующей частицы в одномерном канале, λ — среднее расстояние между соседними перемещающимися частицами [32]. Согласно модели случайных блужданий, среднее диффузионное смещение частицы описывается соотношением: $\langle L(t) \rangle = (2Dt)^{1/2}$, и, следовательно, для величины

среднеквадратичного смещения частицы, движущейся в режиме одноканальной диффузии, справедливо соотношение:

$$\langle L^2 \rangle = \lambda(2Dt)^{1/2} \sim t^{1/2}. \quad (3)$$

Таким образом, перенос вещества в режиме одноканальной диффузии описывается кинетическим законом, отличающимся от классического закона: $\langle L^2 \rangle \sim t$. При этом для корректного описания изменения концентрации диффундирующего вещества в кристалле этим механизмом необходимо учитывать изменение параметра λ . Очевидно, что между параметрами λ и x имеется простая связь:

$$\lambda = a/(1-x), \quad (4)$$

где a — параметр кристаллической решетки (минимальное расстояние между частицами, при достижении которого возникает их взаимодействие).

Из соотношения (4) следует, что при $x \rightarrow 0$, т.е. при полном заполнении ионами кислорода одномерных скоплений вакансий, величина $\lambda \rightarrow a$ и механизм одноканальной диффузии блокируется. Однако при всех других значениях параметра x : $0 < x < 1$, этот механизм может реализовываться.

На основании приведенных нами рассуждений можно заключить, что на начальной стадии термообработки сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x > 0,4$) в атмосфере кислорода может реализоваться перемещение ионов кислорода механизмом одноканальной диффузии. При этом изменение концентрации диффундирующих ионов в образце должно характеризоваться зависимостью среднеквадратичного смещения от времени: $\langle L^2 \rangle \sim t^{1/2}$. Однако при полном заполнении скоплений «структурных» вакансий кислородом кристаллической решетки исследуемых соединений, т.е. при $x \rightarrow 0$, механизм одноканальной диффузии должен блокироваться и сменяться обычным классическим механизмом диффузии.

Для того чтобы убедиться в достоверности сделанного нами вывода о возможной роли механизма одноканальной диффузии для транспорта ионов кислорода в оксидных соединениях, мы воспользовались экспериментальными данными работы [26]. Аналогичные данные получены в [15]. В [26] исследовали кинетический закон, описывающий изменение электрического сопротивления $R(t)$ оксидного соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0,65$) в процессе термообработки в атмосфере кислорода при температурах 215–366°C (рис. 2).

В этом интервале температур исследуемое соединение является полупроводником, и его электрическое сопротивление связано с концентрацией носителей заряда $R \sim 1/C$, где C — концентрация ионов, эмитирующих носители электрического заряда [34]. В дан-

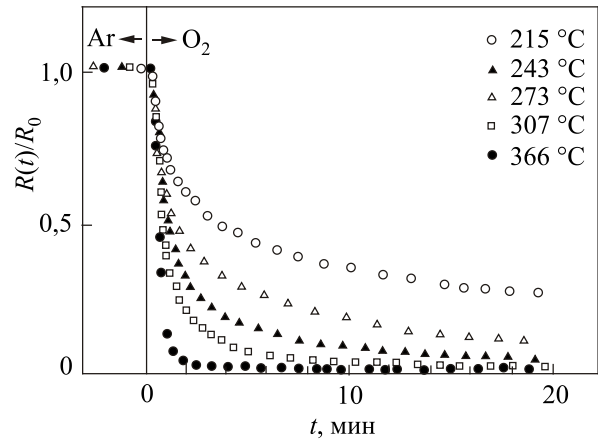


Рис. 2. Изменение величины электрического сопротивления оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $x \approx 0,65$ со временем отжига в атмосфере кислорода при различных температурах [25]. R_0 — электрическое сопротивление образца в исходном состоянии.

ном случае такими ионами являются ионы кислорода, внедряющиеся в исходный образец при отжиге в атмосфере кислорода.

Диффузию кислорода из газовой атмосферы в кристалл можно рассматривать как диффузию из постоянного источника. При этом число ионов кислорода N , проникающих в кристалл через единицу площади его поверхности за время t , равно [35]

$$N(t) = N_0(Dt/\pi)^{1/2} \sim t^{1/2}, \quad (5)$$

где N_0 — концентрация кислорода на поверхности кристалла (концентрация в источнике). Из (5) следует, что концентрация кислорода в кристалле зависит от времени по такому же закону, что и среднее смещение диффундирующих в кристалл ионов кислорода $\langle L \rangle = (2Dt)^{1/2} \sim t^{1/2}$. Следовательно, о временной зависимости среднеквадратичного смещения ионов кислорода $\langle L^2 \rangle$ можно судить по зависимости квадрата концентрации кислорода в кристалле от времени его отжига в атмосфере кислорода, т.е. по зависимости $(1/R)^2 = f(t)$.

Используя данные, приведенные на рис. 2, мы обработали их, построив зависимость $(R_0/R)^2 = f(t)$, для образцов, отжигавшихся при температуре 215 °C (см. рис. 3). Из этого рисунка следует, что имеются две отчетливо выраженные, отличающиеся друг от друга, кинетические закономерности $(R_0/R)^2 = f(t)$. На начальной стадии термообработки, примерно ~5 мин, происходит интенсивное насыщение исследуемого соединения кислородом по закону: $(R_0/R)^2 \sim t^{1/2}$. На заключительной стадии отжига (5–20 мин) происходит более медленное внедрение кислорода, описываемое кинетическим законом $(R_0/R)^2 \sim t$.

Полученный результат, по нашему мнению, свидетельствует о том, что в исследуемом материале действуют одновременно два механизма транспорта ионов кислорода: на начальной стадии термообработки пре-

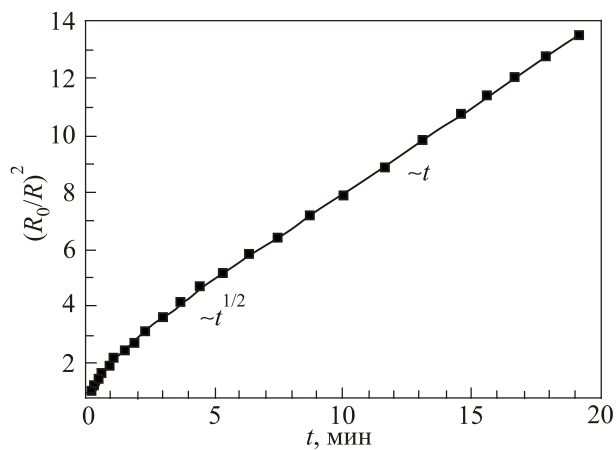


Рис. 3. Зависимость $(R_0/R)^2$ от времени t .

валирует ускоренный механизм одноканальной диффузии в соответствии с (3), который после заполнения ионами кислорода одномерных скоплений структурных вакансий блокируется, и в дальнейшем диффузия кислорода лимитируется обычным классическим механизмом [33].

Дополнительным экспериментальным фактом, также свидетельствующим о правильности сделанного нами вывода, является наблюдавшаяся в работе [26] двухстадийность процесса «удаления» ионов кислорода из соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Такой процесс осуществляли путем термообработки в атмосфере аргона образцов, насыщенных в исходном состоянии кислородом, т.е. характеризующихся параметром $x \approx 0,1$. Этот эксперимент показал, что «удаление» кислорода, регистрируемое по изменению величины электрического сопротивления, происходит очень интенсивно на начальной стадии термообработки. Такая кинетика процесса «удаления» кислорода из исследуемого соединения вполне логически объясняется гипотезой о действии механизма одноканальной диффузии.

3. Выводы

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что в оксидных высокотемпературных сверхпроводниках и, в частности в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, в структурном состоянии, характеризующимся существенным дефицитом кислорода, т.е. при значениях $x > 0,4$, процесс внедрения кислорода может реализоваться в режиме одноканальной диффузии. Сделанный вывод весьма важен, так как такой механизм может обеспечить перенос кислорода в исследуемых соединениях даже при комнатной температуре. Изменение же концентрации кислорода существенно сказывается на параметрах, характеризующих электрические свойства высокотемпературных сверхпроводников.

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, №2, 189 (1986)
2. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1281 (2011).
3. R.V. Vovk, Georgij Ya. Khadzhai, and Oleksandr V. Dobrovolskiy, *Appl. Phys. A* **117**, 997 (2014).
4. T.A. Friedmann, J.P. Rice, J. Giapintzakis, and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **39**, 4258 (1989).
5. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica B: Conden. Matter* **436**, 88 (2014).
6. M.V. Sadovskii, I.A. Nekrasov, E.Z. Kuchinskii, T. Pruschke, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **72**, 155105 (2005).
7. A. Solovjov, M. Tkachenko, R. Vovk, and A. Chroneos, *Physica C* **501**, 24 (2014).
8. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, and Oleksandr V. Dobrovolskiy, *Solid State Commun.* **204**, 64 (2015).
9. P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2092 (1991).
10. R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 085017 (2013).
11. K. Widdera, D. Bernera, H.P. Gesserich, W. Widderb, and H.F. Braunb, *Physica C* **251**, 274 (1995).
12. R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica C* **485**, 89 (2013).
13. J.D. Jorgencen, Pei Shiyou, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, and B.M.W. Veal, *Physica C* **167**, 571 (1990).
14. R.V. Vovk, N.R. Vovk, and O.V. Dobrovolskiy, *J. Low Temp. Phys.* **175**, 614 (2014).
15. Marion Klaser, Joachim Kaiser, Fredy Stock, Geman Müller-Vogt, and Andreas Erb, *Physica C* **306**, 188 (1998).
16. A. Chroneos, R.V. Vovk, I.L. Goulatis, and L.I. Goulatis. *J. Alloys Compoun.* **494**, 190 (2010).
17. A. Chroneos and R.V. Vovk, *Solid State Ionics* **274**, 1 (2015).
18. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, and B.M. Veal, *Phys. Rev. B* **61**, №1, 741 (2000).
19. D.D. Balla, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, and A.A. Prodan, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 777 (1997)].
20. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *J. Mater. Science: Mater. Electron.* **22**, 20 (2011).
21. R.V. Vovk, N.R. Vovk, A.V. Samoilov, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Solid State Commun.* **170**, 6 (2013).
22. F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fomasiero, G. Comelli, and R. Rosei, *Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates. Science* **309**, 752 (2005).
23. В.И. Гинзбург, Д.А. Киржниц, *Высокотемпературная сверхпроводимость, УФН* **152**, 575 (1987).
24. G. Fuchs, A. Gladun, R. Mueller, M. Ritschler, G. Krabbes, P. Verges, and H. Vinzelberg, *J. Less-Common Metals* **151**, 103 (1989).
25. S. Jantsch, J. Ihringer, J. Maichle, and W. Prandl, *J. Less-Common Metals* **150**, 167 (1989).
26. G. Ottaviani, C. Nobili, F. Nava, and M. Affronte, *J. Less-Common Metals* **150**, 177 (1989).

27. H. Krebs, *J. Less-Common Metals* **150**, 269 (1989).
28. J. Heintz, C. Magro, A. Tressaud, P. Dordor, and J. Bonnet, *J. Less-Common Metals* **164**, 1377 (1990).
29. K. Hahn, J. Karger, and V. Kukla, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2762 (1996).
30. S.V. Nedeia, A.P. Jansen, J.J. Lukkien, and P.A. Hilbers, *Phys. Rev. E* **67**, 046707 (2003).
31. R.I. Macey and R.M. Oliver, *Biophys. J.* **7**, 546 (1967).
32. K. Nelissen, V.R. Misko, and F.M. Peeters, *EPL* **80**, 56004 (2007).
33. Дж. Маннинг, *Кинетика диффузии атомов в кристаллах*, Мир, Москва (1971).
34. Б.И. Болтакс, *Диффузия в полупроводниках*, Гос. изд.-во физмат. лит., Москва (1961).
35. Р.Ш. Малкович, *Математика диффузии в полупроводниках*, Наука, Санкт-Петербург. (1999).

Single-file diffusion of oxygen ions
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compound

Y.I. Boiko, V.V. Bogdanov, G.Ya. Khadzhai,
S.V. Savich, and R.V. Vovk

The paper discusses the experimental data showing that the process of doping oxygen ions crystals of compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with $x > 0.65$ (tetragonal

phase) with an increase in heat treatment time is characterized by two stages which significantly differing kinetics. In the first stage (initial stage of annealing) the introduction of the oxygen ions are accelerated with an activation energy ≈ 0.4 eV. The second stage (the final stage of annealing) is characterized by a much slower rate of transport of oxygen ions with an activation energy ≈ 1 eV. Analysis of the kinetics of the process oxygen doping is made from change with time of the electrical resistance value of the test compound. It is shown that the rapid transport of oxygen ions at the initial stage of the implementation process can be carried out along a one-dimensional clusters nonstoichiometric vacancies in single file diffusion regime. The final stage of the introduction of oxygen ions in the test compound is described by the usual classical diffusion mechanism.

PACS: **74.72.-h** Cuprate superconductors.

Keywords: structure of high-temperature superconductors, oxygen diffusion kinetics, the single-file diffusion.