

УДК 537.312.62:541.18

©1993

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ДИФФУЗИЮ НИКЕЛЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

*Б.М.Горелов, П.П.Горбик, В.В.Дякин, Г.Н.Кашин, Л.И.Миронцов,  
Д.В.Морозовская, В.М.Огенко, В.М.Шалыпина*

Исследованы поверхностные процессы при различных временах адсорбции молекул воды и их влияние на диффузию никеля в высокотемпературном сверхпроводнике  $YBa_2Cu_3O_7$ . При малых временах адсорбции преобладают процессы физической адсорбции, которые приводят к изменению элементарного состава поверхностного слоя и трансформации однокомпонентной диффузии в двухкомпонентную — быструю и медленную с близкими значениями энергии активации. С ростом времени адсорбции происходит хемосорбция молекул воды, влияние которой на быструю и медленную компоненты диффузии противоположно и обусловлено изменением предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии. Обсуждается влияние поверхностных процессов на диффузию никеля и механизм диффузии.

Адсорбция молекул воды на поверхности сверхпроводников  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  индуцирует изменения как на поверхности, так и в объеме [1]. Изменения состояния поверхности обусловлены химическим взаимодействием молекул воды с элементами сверхпроводника, преимущественно барьером. Изменения в объеме обусловлены проникновением молекул воды и гидроксильных групп в кристаллическую решетку [2-4]. Эти два процесса, по-видимому, можно разделить, варьируя время адсорбции. При малых временах эффект взаимодействия будет ярко проявляться на поверхности. С ростом времени адсорбции наряду с деградацией поверхности увеличится количество молекул воды и гидроксильных групп в объеме кристаллов. Следовательно, варьируя время адсорбции молекул воды, можно дифференцировать влияние поверхностных и объемных процессов, в частности, на диффузию никеля.

Известно, что энергия активации  $\Delta$  коэффициента диффузии Ni скачкообразно изменяется при  $\sim 673$  К [5,6]. Скачок  $\Delta$  можно связать с переходом от поверхностной диффузии к объемной при образовании кислородных вакансий или со скачкообразным изменением механизмов объемной или поверхностной диффузии, например междоузельного на вакансионный, в интервале температур  $T > 673$  К. Из гравиметрических измерений (рис. 1,а) можно рассчитать энергию образования вакансий  $O_1$ . Она составляет  $\sim 1.37$  эВ. Близость энергий активации диффузии и образования вакансий свидетельствует в пользу вакансионного механизма диффузии в объеме  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при  $T \geq 673$  К. Если это так, то

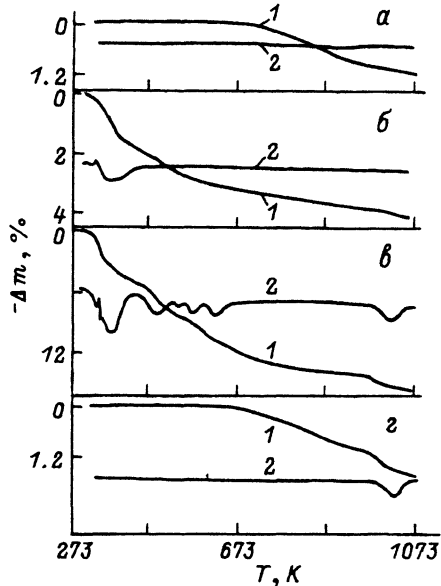


Рис. 1. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциального термического (2) анализов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

*a* — исходная система, *б* — после 120 мин адсорбции, *в* — после 6 ч адсорбции, *г* — после 6 ч адсорбции и отжига.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  — объект для исследования влияния адсорбции молекул воды на поверхностную и объемную компоненты диффузии Ni, поскольку, изменяя время адсорбции, можно дискретно воздействовать на время обе компоненты.

Целью настоящей работы было исследование влияния адсорбции молекул воды на диффузию никеля в высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Для этого изучались зависимость параметров диффузии Ni от времени адсорбции молекул воды, а также взаимодействия в системе сверхпроводник-адсорбат, которые инициируют необратимые изменения в сверхпроводнике, отражающиеся на параметрах диффузии. Поскольку процессы, инициированные адсорбатом, уменьшают количество сверхпроводящей фазы, время адсорбции не превосходило  $\sim 6$  ч, при этом количество сверхпроводящей фазы изменялось не более чем на  $\sim 15\%$ .

### Образцы и методы эксперимента

Образцы для исследований приготовлены из керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученной методом твердофазного синтеза. Величина  $\delta$  в керамике находилась в пределах  $0 < \delta < 0.07$ . Средняя величина зерен в керамике 10–20 мкм, плотность керамики  $5.5 \text{ г/см}^3$ . Температура перехода в сверхпроводящее состояние 89–91 К, ширина перехода 1.5 К.

Коэффициент диффузии и энергия активации определялись методом радиоактивных изотопов [7]. Методика эксперимента описана в работе [8]. Изотоп  $^{63}\text{Ni}$  растворялся в азотной кислоте. Соль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  наносилась на поверхность образцов. Формирование диффузионного фронта осуществлялось в интервале температур 200–500° С в течение 6–32 ч. Растворимость никеля слабо зависела от температуры и составляла  $\sim 10^{21} \text{ см}^3$ .

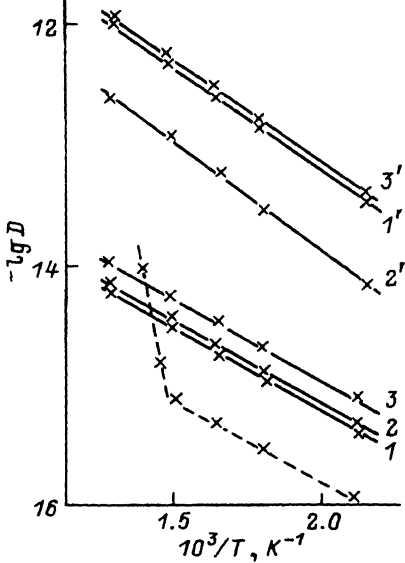


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии Ni в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Штриховая линия — исходная система; 1, 1' — медленная и быстрая компоненты после 120 мин адсорбции; 2, 2' — медленная и быстрая компоненты после 6 ч адсорбции; 3, 3' — медленная и быстрая компоненты после 6 ч адсорбции и отжига.

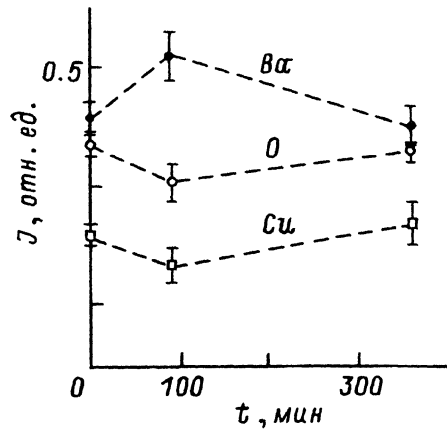


Рис. 3. Относительные концентрации элементов в приповерхностном слое  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при разных временах адсорбции молекул воды.

Адсорбция воды осуществлялась при комнатной температуре и давлении насыщенного пара на керамику, предварительно отожженную в вакууме при  $\sim 473$  К в течение 1.5 ч. Термогравиметрические (ТГ) и тепловые (ДТА) измерения выполнены на дериватографе Q-1500. Отжиг образцов проведен нагревом со скоростью  $10^\circ \text{C}/\text{мин}$  до  $\sim 673$  К и последующим охлаждением в атмосферных условиях.

Оценка измерений элементного состава поверхностного слоя керамики до и после адсорбции паров воды проведена методом Оже-электронной спектроскопии с использованием коэффициентов элементной чувствительности [9].

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости коэффициента диффузии никеля до и после адсорбции воды приведены на рис. 2. В исходных образцах коэффициент диффузии характеризуется одной компонентой с изломом при  $\sim 673$  К и описывается выражением  $D_m^0 = 3.16 \cdot 10^{-14} \exp(-0.17/kT)$ ,  $D_6^0 = 1.0 \cdot 10^{-6} \exp(-1.3/kT)$  м<sup>2</sup>/с соответственно в интервалах температур 473–673 и 673–773 К, что согласуется с результатами работ [5,6].

Кратковременная выдержка образцов в парах воды ( $\sim 120$  мин) трансформирует однокомпонентную диффузию в двухкомпонентную. Быстрая компонента, стимулированная адсорбцией, описывается выражением  $D_6 = 2.5 \cdot 10^{-10} \exp(-0.37/kT)$ , а медленная —  $D_m = 3.2 \cdot 10^{-13} \times$

$\times \exp(-0.27/kT)$  м<sup>2</sup>/с. При этом величина  $D_m$  значительно возрастает по сравнению с  $D_m^0$  и поддается скачкообразное изменение энергии активации. Увеличение времени выдержки  $YBa_2Cu_3O_7$  в парах воды до 6 ч не изменяет энергии активации  $D_6$  и  $D_m$ , но значительно уменьшает предэкспоненциальный множитель у  $D_6$  и увеличивает у  $D_m$ :  $D_6 = 6.3 \cdot 10^{-11} \times \exp(-0.37/kT)$ ,  $D_m = 6.3 \cdot 10^{-13} \exp(-0.28/kT)$  м<sup>2</sup>/с. Обжиг образцов, выдержанных 6 ч в парах воды, практически восстанавливает параметры диффузии к значениям, полученным после  $\sim 120$  мин выдержки в парах воды:  $D_6 = 3.6 \cdot 10^{-10} \exp(-0.37/kT)$ ,  $D_m = 4.0 \cdot 10^{-13} \exp(-0.27/kT)$  м<sup>2</sup>/с.

Влияние адсорбции молекул воды на диффузию Ni можно связать с изменениями как состояния поверхности, так и в объеме кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_7$  при взаимодействии с адсорбатом. Выделим роль поверхностных процессов, связанных с физической и химической адсорбцией.

Результаты ТГ- и ДТА-измерений после  $\sim 120$  мин выдержки образцов в парах воды представлены на рис. 1,б. При малых временах адсорбции на поверхности кристаллитов образуется полислоя воды. Резкое уменьшение массы образца и эндотермический сигнал ДТА при температурах 358–373 К свидетельствуют об испарении полислоя. Оценка толщины полислоя при удельной поверхности сверхпроводника  $\sim 1$  м<sup>2</sup>/г дает величины  $\sim 200 \div 500$  Å. Существенно, что на фоне поглощения тепла в интервале температур 353–358 К наблюдается узкий экзотермический сигнал ДТА, характеризующий выделение энергии в системе полислоя–поверхность сверхпроводника. Поскольку выделение энергии связано с фазовыми превращениями, то взаимодействующие с элементами сверхпроводника молекулы воды и гидроксильные группы в полислое, по-видимому, находятся в метастабильном состоянии, разрушение которого сопровождается выделением энергии. Существенно, что при малых временах адсорбции не наблюдается образования хемосорбированных поверхностных состояний и не нарушаются условия образования кислородных вакансий при  $T > 673$  К.

Результаты Оже-анализа показывают значительное увеличение концентрации ионов бария в приповерхностной области  $YBa_2Cu_3O_7$  после кратковременного пребывания в парах воды (рис. 3). Наряду с увеличением содержания Ва приповерхностный слой обедняется ионами меди и кислорода.

На поверхности  $YBa_2Cu_3O_7$  обнаружена неконтролируемая примесь хлора, концентрация которого составляет  $\sim 1$  отн. ед. Поскольку содержание этого элемента не изменяется при варьировании времени адсорбции, то наличие Cl, по-видимому, не влияет на диффузию Ni.

Метастабильное состояние молекул воды в полислое и изменение содержания элементов соединения  $YBa_2Cu_3O_7$  в приповерхностной области, вероятно, взаимосвязаны. Увеличение содержания бария можно объяснить диффузией Ва к поверхности кристаллитов, стимулированной электрическими полями молекул воды и гидроксильных групп. Кулоновское и дипольное взаимодействия молекул воды и гидроксильных групп с ионами Ва диэлектрических слоев Ва–О менее экранировано свободными носителями, чем взаимодействие с ионами металлических слоев Cu–О. Различия в экранировании могут обусловить преимущественное действие полей, индуцированных полислоем, на ионы бария. Увеличение содержания Ва в приповерхностной области, вероятно, сопровождается выталкиванием части ионов меди в объем кристаллитов для сохранения электрической нейтральности.

Таким образом, при малом времени адсорбции на поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  образуется полислоем физически сорбированной воды, взаимодействие которого с керамикой увеличивает содержание бария в приповерхностной области. Изменение элементного состава поверхности подавляет скачкообразное изменение  $\Delta$  и стимулирует двухкомпонентную диффузию Ni. При этом изменение состава поверхности необратимо, поскольку при формировании диффузного фронта в области температур 473–773 К не восстанавливается исходное поведение коэффициента диффузии.

Кулоновское поле избыточных ионов Ва перекрывает диффузионный путь  $D_6^0$  и подавляет скачкообразное изменение  $\Delta$ . Вероятные места нахождения избыточных ионов Ва в приповерхностной области из-за кулоновского отталкивания одноименно заряженными ионами иттрия расположены между плоскостями Ва–О в слое Cu1–О. Это междоузлия, стехиометрические вакансии O5 и освободившиеся позиции Cu1. Наличие ионов Ва в слое Cu1–О и между слоями Ва–О и Cu1–О, по-видимому, подавляет диффузионный путь  $D_6^0$ , появляющийся при образовании вакансий O1, и стимулирует быструю компоненту диффузии  $D_6$ .

С увеличением времени адсорбции содержание Ва и Си в приповерхностной области восстанавливается практически до исходных значений (рис. 3), однако диффузионный путь  $D_6^0$  не восстанавливается. Происходит химическая адсорбция и появляются четыре хемосорбированных состояния, которым соответствуют изменения массы и сигналы ДТА при  $\sim 481, 593, 643$  и  $1003$  К с теплотами десорбции соответственно  $\sim 36, 96, 69$  и  $66$  кДж/моль (рис. 1, в). Образование хемосорбированных состояний не изменяет энергию активации обеих компонент диффузии, а увеличивает предэкспоненциальный множитель у  $D_m$  и уменьшает у  $D_6$  (рис. 2).

Следует отметить, что при формировании диффузионного фронта в области температур 473–773 К концентрация хемосорбированных состояний, соответствующих пикам ДТА при  $T < 673$  К, убывает, а концентрация состояний, проявляющихся при  $\sim 1003$  К, сохраняется. Низкотемпературные состояния, по-видимому, поверхностные, а проявляющиеся при  $\sim 1003$  К объемное состояние обусловлено молекулами воды и гидроксильными группами, находящимися в кристаллической решетке [3]. В образцах с отожженными поверхностными состояниями объемное состояние сохраняется (рис. 1, г) и температурные зависимости  $D_m$  и  $D_6$  восстанавливаются до зависимостей, наблюдаемых в керамиках, полученных после физической адсорбции полислоя воды (рис. 2).

Отжиг поверхностных состояний и восстановление поверхностной концентрации бария и меди обратимо не трансформируют  $D_m$  и  $D_6$  соответственно в  $D_m^0$  и  $D_6^0$ . Восстановление концентрации Ва и Си можно связать с растворением Ва в полислоем, которое сопровождается диффузией части ионов Си из объема к поверхности для компенсации избыточного заряда, образованного после растворения Ва. В полислоем растворяются ионы Ва, расположенные в слоях Ва–О и Cu1–О, однако часть ионов Ва, достаточная для перекрытия диффузионного пути  $D_6^0$ , остается в слое Cu1–О.

Зависимости коэффициента диффузии никеля от состояния поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  свидетельствуют, что  $D_m$ ,  $D_6$  и  $D_m^0$  характеризуют поверхностную диффузию Ni. Поскольку воздействие концентрации хемосорбированных состояний на предэкспоненциальный множитель  $D_m$  и  $D_6$  противоположно, то  $D_m$  и  $D_6$ , по-видимому, соответствуют путям ми-

грации в различных кристаллографических направлениях с существенно различными коэффициентами диффузии. Для кислорода известно, что коэффициент диффузии перпендикулярно оси  $c$  на несколько порядков превышает коэффициент диффузии вдоль оси  $c$  [10]. В отличие от кислорода для никеля следует предположить, что быстрая компонента характеризует диффузию вдоль оси  $c$ . Этот путь наиболее чувствителен к поверхностным процессам, поскольку ионы Ni пересекают слои Ва-О, интенсивно взаимодействующие с молекулами воды и гидроксильными группами. Так, после адсорбции в течение 6 ч  $D_6$  изменился с  $\sim 4$  раза, тогда как  $D_m$  — в  $\sim 2$  раза. Медленная компонента, по-видимому, характеризует диффузию перпендикулярно оси  $c$ . Путь миграции заключен между слоями Ва-О и не пересекает их. Тогда образованные хемосорбированные состояния с Ва перекрывают быструю компоненту диффузии Ni вдоль оси  $c$ , увеличивая количество перемещений перпендикулярно оси  $c$ , что уменьшает величину  $D_6$ . На пути медленной диффузии хемосорбированные состояния увеличивают количество перемещений Ni вдоль оси  $c$  и величину  $D_m$ .

Близость энергий активации  $D_m^0$ ,  $D_m$  и  $D_6$  можно объяснить одинаковым механизмом диффузии. Таким механизмом является междоузельный. Для междоузельного механизма отмечается независимость от концентрации вакансий в диффузионном объеме [11]. Поскольку в приповерхностной области с увеличением содержания бария количество вакансий убывает, причем  $D_m^0$  возрастает до  $D_m$  и стимулируется  $D_6$ , то поведение  $D_m^0$  свидетельствует в пользу междоузельного механизма. При этом поведение  $D_m^0$ ,  $D_m$  и  $D_6$  обусловлено изменениями предэкспоненциального множителя, который определяется выражением [12]  $D_0 = \alpha h \nu l^2 \exp(\Delta S/k)$ , где  $\alpha$  — геометрический фактор,  $h$  — постоянная Планка,  $l$  — расстояние между междоузлиями. Частота колебаний атома в междоузлии  $\nu$  и энтропийный множитель наиболее подвержены влиянию поверхностных процессов. Резкие изменения  $D_0$  (более чем на порядок) естественно объяснить вариациями энтропийного члена. Влияние поверхностных состояний на частоту колебаний Ni связано с изменением частот колебаний ионов в узлах решетки и ионов Ва в междоузлиях (обычно порядка  $10^{14} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$  [11]) после хемосорбции молекул воды или гидроксильных групп. При этом частота колебаний ионов, связанных с адсорбатом, уменьшается.

Смещение частоты междоузельных ионов Ва можно оценить из соотношения  $\nu = (\Delta H/2ml)^{1/2}$ , где  $m$  — масса атома Ва,  $\Delta H$  — высота потенциального барьера, образованного хемосорбированными состояниями, равная теплоте активации [13]. Используя среднее значение теплоты термодесорбции хемосорбированных состояний и полагая  $\Delta H = 67 \text{ кДж/моль}$ ,  $l = 3.8 \text{ \AA}$ , получим  $\nu \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , что отражает уменьшение частот колебаний ионов после хемосорбции. Тенденция  $\nu$  к уменьшению при хемосорбции может проявляться в поведении предэкспоненциального множителя быстрой и медленной компонент, однако результирующее поведение  $D_6$  и  $D_m$  связано с изменениями энтропийного члена.

Таким образом, при малых временах адсорбции взаимодействие молекул воды с поверхностью  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  повышает концентрацию ионов Ва в приповерхностном слое и перераспределяет ионы Ва в решетке между слоями Ва-О и Cu1-О, в результате чего однокомпонентная диффузия

трансформируется в двухкомпонентную — медленную и быструю. Обе компоненты характеризуют поверхностную диффузию. С ростом времени адсорбции образуются хемосорбированные поверхностные состояния, влияние которых на медленную и быструю компоненты противоположно. Воздействие поверхностных процессов на диффузию Ni обусловлено преимущественно изменениями энтропии системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  — диффузант.

### Список литературы

- [1] Нефедов В.И., Соколов А.Н. // ЖНХ. 1989. Т. 34. № 11. С. 2723–2739.
- [2] Байков Ю.М., Егоров Е.А., Хиженков В.В., Козлова И.Р., Чудновский А.Ф., Шалкова Е.К. //СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 104–113.
- [3] Чаренев А.М., Розов С.П., Миронов В.С., Барсова Л.И. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 6. С. 37–42.
- [4] Еремина Е.А., Ярославцев А.Б., Олейников Н.Н., Стрелков А.В., Третьяков Ю.Д., /СФХТ. 1987. Т. 2. № 7. С 13–17.
- [5] Alfeev V.N., Gorbik P.P., Dyakin V.V., Ogenko V.M., Shalyapina G.M. // Sol.St.Comm. 1991. V. 77. N 1. P. 49–51.
- [6] Горбик П.П., Дякин В.В., Огенко В.М., Чуйко А.А., Шаляпина Г.М., Зайтов Ф.А. // ДАН УССР. Сер. А. 1990. № 7. С. 51–55.
- [7] Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. С. 248.
- [8] Лысенко В.Н., Дякин В.В., Горбик П.П., Мельников В.С., Огенко В.М., Шаляпина Г.М. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 1. С 119–122.
- [9] Davis L.E., McDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E. Handbook of Auger electron spectroscopy. Physical Electronic Industries Inc. 2nd ed. Minnesota, 1976.
- [10] Tsukui S., Yamamoto T., Adachi M., Kavabata K., Fukuoka N., Yanase A., Yoshioka Y. // Physica C. 1991. V 185–189. P. 929–930.
- [11] Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972. С. 424.
- [12] Герцприкен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физматгиз, 1960. С. 564.
- [13] Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961. С. 462.

Институт химии поверхности АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
7 июня 1993 г.