

05.4;11

”Низкотемпературная” ($T = 250–400$ К) адсорбция кислорода на керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$

© В.Н. Кузнецов

НИИ физики С.-Петербургского государственного университета
E-mail: kuznets@photonics.phys.spbu.ru

Поступило в Редакцию 30 октября 2000 г.

Методом термодесорбционной (ТД) масс-спектрометрии исследована адсорбция кислорода на керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ при $T = 250–400$ К. Установлено, что адсорбция O_2 в зависимости от температуры (T_a) приводит к образованию двух (γ_1 и γ_2 при $T_a < 350$ К) или одной (γ_2 при $T_a \geq 350$ К) адсорбционных форм. В ТД спектре форме γ_1 соответствует пик с максимумом при $T_{\text{max}} = 330–340$ К. Для формы γ_2 характерны смещение T_{max} от ≈ 380 до 440 К при увеличении T_a от 290 до 400 К с одновременным снижением температурной ”границы” появления структурного кислорода, а также способность участвовать в изотопном обмене с кислородом керамики. Для обеих форм наиболее вероятным является ассоциативный механизм десорбции с энергией активации (0.63 ± 0.08) (γ_1) и (1.13 ± 0.02) eV (γ_2). Предложена модель, качественно описывающая сорбцию кислорода в керамику, начальным этапом которой является образование адсорбционной формы γ_2 .

Решение проблемы устойчивости свойств высокотемпературных сверхпроводящих материалов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBaCuO) определяется степенью понимания механизма процессов, протекающих в кислородной подсистеме. Ряд явлений, связанных уменьшением температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) при ”низкотемпературных” (≤ 500 К) обработках, до настоящего времени не имеют

исчерпывающего объяснения. Так, выдержка эпитаксиальных пленок при 450 К в O_2 при $p = 10$ Па [1] или вакуумирование керамики при 473 К [2] приводит к уменьшению T_c на 7–10 К. В [2] этот эффект связывают с уменьшением концентрации кислорода в граничных слоях различных субмикронных структур (гранул, двойников, блоков). Вместе с тем в этой же температурной области наблюдают захват кислорода при первом нагреве свежеприготовленных пленок $YBaCuO$ [3].

Природа и свойства кислорода, расположенного на структурных границах $YBaCuO$ и на границе с газовой фазой, исследованы явно недостаточно [4]. Причину этого следует связывать с тем, что получение данных о состоянии кислорода, адсорбированного на монокристаллах, практически не возможно из-за малой величины поверхности. Для порошков, керамики и пленок акцент делается на исследовании сорбции и выделения структурного кислорода, первый пик которого в термодесорбционных (ТД) спектрах керамики наблюдают при ~ 750 К [5,6]. В связи с дефицитом данных об адсорбции кислорода масс-спектрометрическим методом в интервале 250–400 К исследован адсорбционно-десорбционный процесс в системе O_2 –керамика $YBaCuO$.

Экспериментальная установка включала масс-спектрометр МИ-1201, снабженный вторично-ионным множителем ВЭУ-1, высоковакуумную систему, систему сбора информации и управления программируемым нагревом образца. Образец керамики диаметром 9.3 и толщиной 2.2 mm размещали в кварцевой кювете с плоскими стенками, добиваясь надежного теплового контакта образца со стенками. Малоинерционный нагревательный элемент обеспечивал нагрев образца с постоянной скоростью $\beta = 0.1–0.25$ deg/s в диапазоне 250–1000 К. Для стабилизации температуры в интервале 250–275 К использовали охлажденный спирт. Кислород природного состава и обогащенный изотопом O^{18} очищали диффузией через стенки серебряного капилляра и адсорбировали при давлении $410^{-2}–1.6 \cdot 10^2$ Па.

Исследована керамика $YBa_2Cu_3O_x$ при $x \approx 6.9$ с удельной поверхностью 220 cm²/g, полученная в НИИ физики СПбГУ спеканием порошков оксидов. С целью удаления следов H_2O , CO , CO_2 и других загрязнений образец вакуумировали при 520 К в течение ≥ 10 h. После такой тренировки в ТД-спектрах, которые измеряли до 530 К, наблюдался только структурный кислород, скорость десорбции которого в интервале 480–530 К монотонно возрастала. Количество структурного кислорода, выделяющегося при записи одного ТД спектра, не превышало $10^{-5}\%$.

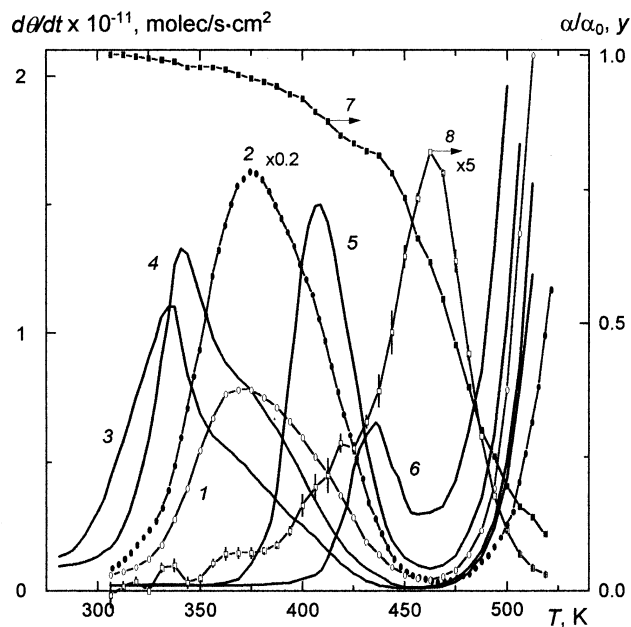


Рис. 1. ТД-спектры кислорода, адсорбированного на керамике $\text{YBaCuO}_{6.9}$ (1-6), а также относительная степень обогащения α/α_0 (7) и параметр γ (8) десорбируемого газа (пояснения в тексте). Температура, давление и время выдержки в газе при адсорбции: 1 — 290, $4 \cdot 10^{-2}$, 14; 2 — 290, $1.6 \cdot 10^2$, 75; 3 — 250, 13, 10; 4 — 275, 13, 10; 5 — 352, $4 \cdot 10^{-2}$, 22; 6 — 400, $4 \cdot 10^{-2}$, 22; 7, 8 — 290 К, 13 Па, 20 min. $\beta = 0.167(3, 4)$, 0.25 deg/s (1, 2, 4, 6).

поэтому систематические ТД измерения практически не изменяли его содержание в образце.

Типичные ТД спектры кислорода, адсорбированные при 290 К, показаны на рис. 1 (кривые 1, 2). Для формы и температуры максимума (T_{max}) спектра характерна зависимость от температуры, при которой проводили адсорбцию (T_a). При $T_a = 250-275$ К в ТД спектре проявляются два пика с полушириной $\Delta T \approx 40$ К, T_{max} которых различаются на ≤ 30 К (рис. 1, кривые 3, 4). При увеличении T_a от 250 до ~ 310 К общее покрытие (θ) возрастает не более чем на 25%, а вклад высокотемпературного пика увеличивается в ≥ 2 раза, так что

при $T_a = 290$ К отдельные пики не проявляются (рис. 1, кривые 1, 2). При $T_a = 350 - 400$ К в ТД спектре наблюдается один пик с $\Delta T \approx 35$ К, максимум которого смещен в высокотемпературную область и зависит от T_a (рис. 1, кривые 5, 6). Кроме того, при $T_a = 400$ К наблюдается уменьшение θ и снижение температуры начала ("границы") десорбции структурного кислорода на 10–15 К (рис. 1, кривая 6). Количество газа, поглощенного образцом при 400 К, превышает эту величину при 290 К в ≥ 1.7 раза, а θ оказывается в ~ 2.5 раза меньше (рис. 1, кривые 1 и 6).

Перечисленные результаты дают основание заключить, что адсорбция O_2 при $T_a < 350$ К происходит с образованием двух форм γ_1 и γ_2 , которым соответствуют ТД пики с $T_{\max} = 330 - 340$ и ~ 380 К. Рост вклада пика формы γ_2 при увеличении T_a от 250 до 310 К позволяет предположить, что форма γ_1 частично переходит в γ_2 . При $T_a > 350$ К образуется только форма γ_2 , которая в свою очередь частично переходит в состояние, подобное структурному, что проявляется в смещении границы выделения структурного кислорода (O_{st}). Последовательность процессов, сопровождающих низкотемпературную адсорбцию O_2 на $YBaCuO$, может быть описана схемой: $(O_2)_g \rightarrow \gamma_1 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow O_{st}$.

Прямое подтверждение протекания процесса $\gamma_2 \rightarrow O_{st}$ получено с помощью кислорода, обогащенного изотопом O^{18} (α — степень обогащения). Исходно O_2 был равновесным относительно гомомолекулярного обмена — имел параметр $y = 0$ ($y = (C_{34})^* - (C_{34})_0$, где $(C_{34})^*$ и $(C_{34})_0$ — равновесная в гомомолекулярном обмене и начальная концентрации молекул $O^{16}O^{18}$). Как видно из рис. 1 (кривые 7, 8), в области десорбции формы γ_2 (на высокотемпературном склоне ТД-спектра) относительная степень обогащения α/α_0 оказывается меньше 1, а параметр $y > 0$. Согласно [7], такое изменение параметров означает, что молекула O_2 обменивается с кислородом поверхности двумя атомами. Этот тип обмена протекает, если после диссоциативной адсорбции обмен атомами происходит много быстрее, чем ассоциативная десорбция.

Для определения энергии активации десорбции (E_d) адсорбированного кислорода ТД данные анализировали по уравнениям 1 и 2-го порядка относительно θ . Для этого ТД спектры представляли в координатах $\ln[(d\theta/dt)/\theta]$ (F1) и $\ln[(d\theta/dt)/\theta^2]$ (F2) от $1/kT$ и аппроксимировали прямыми на интервале $(1/kT_1 - 1/kT_2)$. Установлено, что при $T_a < 350$ К наименьшую погрешность имеет аппроксимация зависимостей F1 и F2 от $1/kT$ двумя отрезками прямых с различными наклонами. Значения

Энергия активации десорбции E_d , предэкспоненциальный множитель ν и $\ln\nu$, определенные на интервале $1/kT_1 - 1/kT_2$, для уравнения десорбции 1-го ($F1$) и 2-го порядка ($F2$), а также отнесение параметров адсорбционным формам $\gamma1$ или $\gamma2$

	E_d , eV	$\ln \nu$	ν	T_1 , K	T_2 , K	Форма
$F1$	0.57 ± 0.08	13.2 ± 0.07	$5.4E5, \text{s}^{-1}$	311	359	$\gamma1$
$F2$	0.63 ± 0.08	$-(15 \pm 1.6)$	$3E-7, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	311	391	$\gamma1$
$F1$	0.29 ± 0.02	3.8 ± 0.5	$4.5E1, \text{s}^{-1}$	356	423	$\gamma2$
$F2$	1.13 ± 0.02	$-(0.9 \pm 0.1)$	$4E-1, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	397 (349)	430 (435)	$\gamma2$

параметров уравнений десорбции приведены в таблице. Из таблицы следует, что для формы $\gamma1$ для обоих уравнений десорбции значения E_d близки и имеют одинаковую погрешность. Однако, поскольку для уравнения 2-го порядка интервал аппроксимации в 1.7 больше (см. таблицу), значение $(E_d)_{\gamma1} = (0.63 \pm 0.08) \text{ eV}$ представляется более достоверным. В области десорбции формы $\gamma2$ значения E_d для разных кинетических уравнений различаются существенно. Поскольку для мономолекулярной десорбции ($F1$) значения E_d и предэкспоненциального множителя ν являются крайне низкими, то для формы $\gamma2$ принято значение $(E_d)_{\gamma2} = (1.13 \pm 0.02) \text{ eV}$. Таким образом, ассоциативный механизм десорбции наиболее вероятен для обеих форм и, следовательно, кислород адсорбируется диссоциативно. Следует отметить, что если в ТД спектре остается один пик формы $\gamma2$ (рис. 1, кривые 5, 6), то интервал линейной аппроксимации, указанный в таблице в скобках, близок к ширине пика у основания.

Полученное значение $(E_d)_{\gamma2}$ сопоставляли с энергией активации десорбции структурного кислорода $(E_d)_{st}$, которую определяли на начальном участке (80–100 deg) его выделения. Содержание O_{st} (и температурную границу его десорбции) изменяли прогревом в вакууме или O_2 при $p = (1.3 - 40) \cdot 10^2 \text{ Pa}$ в течение 1 h при различных температурах. Поскольку для надежной регистрации кинетики десорбции O_{st} достаточно было выделить кислород в количестве, не превышающем 10⁻⁵% его расчетного содержания, принималось, что скорость десорбции не зависит от содержания кислорода, и проводилась линейная аппроксимация зависимости $\ln(d\theta/dt)$ от $1/kT$. Значения $(E_d)_{st}$ приведены на

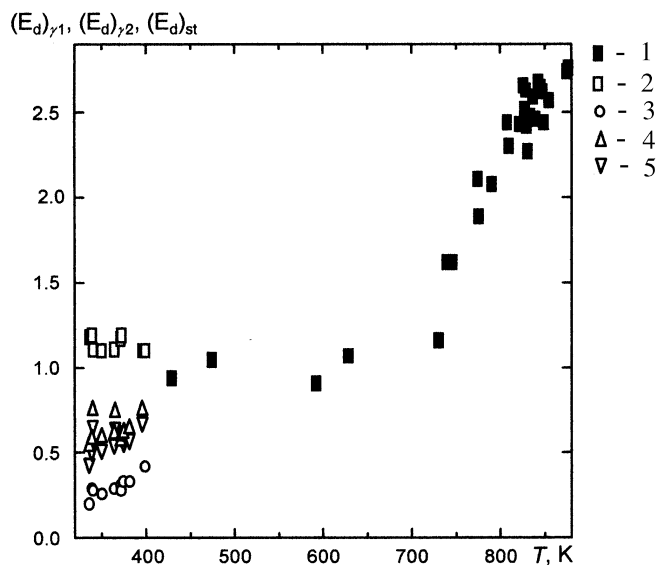


Рис. 2. Энергия активации десорбции структурного (1) и адсорбированного кислорода (2–5), определенная по уравнению десорбции 1-го (2, 5) и 2-го порядка (3, 4) для низкотемпературного (4, 5) и высокотемпературного склона (пика) (2, 3) ТД-спектра. Пояснения в тексте.

рис. 2 (черные квадраты), где по оси T отложены значения центра интервала аппроксимации. На рис. 2 приведены также значения E_d адсорбированного кислорода (светлые точки), на основании которых получены табличные данные, а по оси T отложены значения T_{\max} . Из рис. 2 следует, что для структурного кислорода, граница десорбции которого лежит в интервале 430–730 К, $(E_d)_{st} = (1.04 \pm 0.05)$ eV, и это значение близко к значению $(E_d)_{\gamma 2}$, полученному в рамках ассоциативного механизма десорбции.

Значения $(E_d)_{\gamma 2}$ и $(E_d)_{st}$ в пределах погрешности совпадают со значениями энергии активации диффузии (E_{dif}) кислорода в пленках YBaCuO (in- и out-) $E_{dif} = 1.09 - 1.15$ eV [8]. Среднее значение E_{dif} , рассчитанное по данным обзора [4], также имеет сопоставимое с полученными значение (1.2 ± 0.07) eV. Согласно [9,10], в области 600–720 К диффузия и изотопный обмен кислорода в керамике YBaCuO

происходят в плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$, и $E_{dif} \approx 1.0\text{ eV}$. (При $T > 730\text{ K}$ энергия активации изотопного обмена возрастает до 1.65 eV ($710\text{--}790\text{ K}$) и 2.26 eV ($790\text{--}850\text{ K}$) за счет участия в нем кислорода плоскостей BaO и CuO_2 [9]. Качественно эти результаты согласуются с ростом $(E_d)_{st}$ на рис. 2 при этих же температурах.)

Таким образом, высокая чувствительность экспериментальной установки позволила контролировать сорбцию кислорода в керамику YBaCuO , начиная с этапа образования адсорбционных состояний. Установлено, что адсорбция кислорода происходит уже при 250 K и имеет, предположительно, диссоциативный характер, а значения $(E_d)_{\gamma 2}$ и $(E_d)_{st}$ (на интервале $430\text{--}730\text{ K}$) близки к известным значениям E_{dif} кислорода в плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$. Это позволяет предположить, что форме $\gamma 2$ соответствует атом, занимающий кислородную вакансию на границе плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$ с вакуумом. Поскольку $(E_d)_{\gamma 2} \approx E_{dif}$, то следует ожидать, что начиная с $\sim 350\text{ K}$ становится заметным вклад диффузии (-in и -out) этих атомов по плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$. В этом случае адсорбция O_2 при $T_a > 350\text{ K}$ будет сопровождаться ростом концентрации атомов адсорбционного происхождения в приповерхностной области, что на этапе десорбции проявится в смещении T_{\max} формы $\gamma 2$ в сторону высоких температур. После адсорбции при $T_a = 400\text{ K}$ диффундировавший in-кислород будет частично выделяться вместе со структурным и снижать температурную границу его десорбции.

Предлагаемая модель качественно описывает начальные стадии заполнения кислородом приповерхностного слоя плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$. Аналогичные низкотемпературные процессы могут, вероятно, развиваться и на границах этих плоскостей в различных субмикронных структурах.

Список литературы

- [1] Дроздов Ю.Н., Павлов С.А., Парафин А.Е. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 1. С. 55–58.
- [2] Каланов М.У., Пайзуллаханов М.С., Маминов Р.Х. и др // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 1. С. 13–18.
- [3] K̄itelberger S., Bolz U., Huebener R.P. et al. // Physica C. 1999. V. 312. N 1–2. P. 7–20.
- [4] Байков Ю.М., Шалкова Е.К., Ушакова Т.А. // Сверхпроводимость. Физика. Химия. Технология, 1993. Т. 6. № 3. С. 449–477.
- [5] Григорьян Э.А., Кирьянов Р.В., Мержанов А.Г. // Сверхпроводимость. Физика. Химия. Технология. 1992. Т. 5. № 4. С. 710–718.

- [6] *Hegde M.S.* // *Mat. Res. Bull.* 1988. V. 23. N 8. P. 1171–1176.
- [7] *Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К.* // *Проблемы кинетики и катализа.* 1968. Т. 12. С. 155–169.
- [8] *Kittelberger S., Bolz U., Huebener R.P.* et al. // *Physica C.* 1998. V. 302. N 2–3. P. 93–101.
- [9] *Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Трифонов К.В.* и др. // *ЖЭТФ.* 1994. Т. 106. № 2. С. 648–662.
- [10] *Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Слободин Б.В.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. С. 42–48.