

03:05

Немонотонная абсорбция в иттрий-бариевых купратах

© Б.М. Горелов, В.А. Сидорчук

Институт химии поверхности НАН Украины,
03164 Киев, Украина
e-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 30 марта 2004 г.)

Показано, что в металлоксидном купрате $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ абсорбция растворимости и коэффициент диффузии молекул воды являются немонотонными функциями содержания кислорода. Их поведение связывается с наложением двух процессов: изменения зарядового состояния атомов промежуточных слоев и распределения электронной плотности между купратными и промежуточными слоями при заполнении кислородом позиций O1.

Известно, что молекулы воды абсорбируются кристаллической решеткой металлоксидных купратов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1]. Если абсорбция происходит при комнатной температуре и давлении насыщенного пара, то после образования слоя физически связанной воды молекулы H_2O внедряются в решетку, где образуют четыре локализованных состояния в междоузлиях промежуточных слоев BaO и Cu1O, заполнение которых растет со временем [2]. Можно предположить, что связывание молекул на поверхности, их диффузия в объеме кристаллов зависят от зарядовых состояний атомов в решетке, которые определяют энергетические барьеры хемосорбции и диффузии молекул. Так как зарядовые состояния атомов являются функцией содержания кислорода в системе [3], то абсорбция воды может определяться числом атомов O в решетке.

В настоящей работе исследована зависимость абсорбции молекул воды от содержания атомов кислорода O1 в системе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Изучались дисперсные образцы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, в которых содержание кислорода варьировалось в пределах $0 \leq \delta < 1$. Частицы имели форму чешуек с диаметром $\sim 20 \mu m$ и толщиной $\sim 10 \mu m$. Абсорбция осуществлялась при комнатной температуре в атмосфере насыщенного пара (давление пара 18.7 Torr) на образцы, предварительно отожженные в вакууме $\sim 10^{-3}$ Torr при температуре $T < 150^\circ C$. В качестве адсорбата использовалась двукратно дистиллированная вода. Абсорбция измерялась с помощью весов Мак Бена. Удельная поверхность определялась по десорбции азота на установке ГХ-1.

Кинетика абсорбции молекул воды в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при изменении δ в пределах $0 \leq \delta < 1$ представлена на рис. 1. После образования слоя физически связанной воды на поверхности частиц в течение $t \leq 90$ min коэффициент абсорбции a плавно повышается с ростом t и имеет тенденцию к насыщению при $t > 2000$ min. Медленный рост абсорбции обусловлен внедрением и диффузией молекул H_2O в кристаллической решетке. Особенностью поведения абсорбции с ростом δ являются немонотонное изменение a в интервале $0.1 \leq \delta \leq 0.4$ и резкий рост, когда $\delta > 0.4$, что ярко проявляется в поведении предельной абсорбции

и растворимости (рис. 2, а). Зависимости $a_\infty(\delta)$ и $N_0(\delta)$ характеризуются немонотонным уменьшением a_∞ и N_0 с ростом δ в интервале $0.1 \leq \delta \leq 0.35$ с минимумом при $\delta \cong 0.25$, резким ростом, когда $\delta > 0.35$, и слабым увеличением в интервале $\delta > 0.45$.

Поведение коэффициента эффективной диффузии D_e молекул воды, полученного из выражения [4],

$$\frac{a(t)}{a_\infty} = \frac{2S_1}{V} \sqrt{\frac{D_e t}{\pi}}, \quad (1)$$

где V — объем, $S_1 = \rho V s$ — площадь внешней поверхности частиц (ρ — плотность, s — удельная поверхность), в зависимости от содержания кислорода подобно поведению $N_0(\delta)$ (рис. 2, b). При определении D_e предполагалось, что частицы образцов имеют одинаковый размер, скорость перехода молекулы H_2O из свободного в связанное состояние на поверхности частиц значительно выше скорости диффузии в кристаллической решетке.

Следует отметить, что в интервале немонотонного понижения a_∞, N_0 и D_e удельная поверхность немонотонно возрастает (рис. 2, c). Кроме того, область немонотонного изменения U и D_e при $0.1 < \delta \leq 0.6$

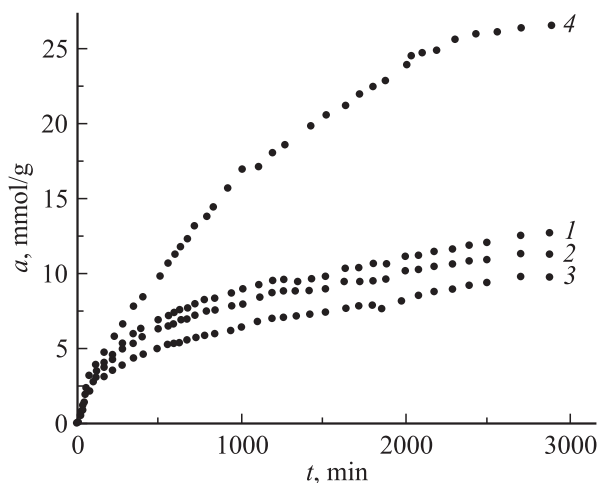


Рис. 1. Кинетика абсорбции молекул воды в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $\delta = 0$ (1), 0.2 (2), 0.24 (3) и 0.44 (4).

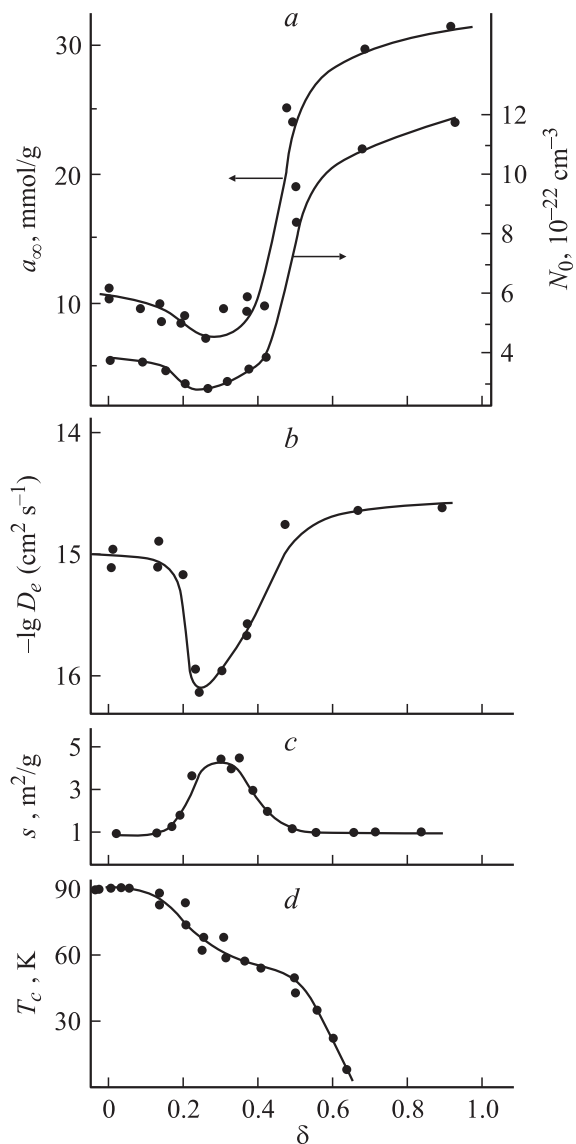


Рис. 2. Зависимости предельной адсорбции и растворимости (а), коэффициента эффективной диффузии воды (b), удельной поверхности (с) и критической температуры (из [5]) (d) от содержания кислорода в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

совпадает с интервалом ступенькообразного поведения критической температуры T_c , а область $\delta > 0.6$, где U и D_e слабо меняются, соответствует интервалу содержания кислорода, где сверхпроводимость не наблюдается (рис. 2, d) [5].

Таким образом, в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ растворимость и коэффициент диффузии воды — немонотонные функции числа атомов кислорода O1 в промежуточных слоях. Так как растворимость пропорциональна числу вакансий в решетке и энергии связи атомов воды с атомным окружением

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} q_\alpha^0 V_\alpha^i, \quad (2)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; q_α^0 — зарядовое состояние атомов купрата сорта α ; V_α^i — электроста-

тический потенциал, создаваемый j -атомами β -молекул воды на i -атоме, то при плавном росте числа вакансий O1 в решетке по мере повышения δ падение N_0 свидетельствует, что молекулы H_2O не занимают вакансии O1 и поведение N_0 можно связать с немонотонным изменением U и зарядового состояния атомов решетки. С ростом числа атомов O1 ($\delta \rightarrow 0$) энергия связи слабо, когда $\delta > 0.6$, а затем резко падает в интервале $0.25 \leq \delta \leq 0.6$, плавно растет при $0.1 \leq \delta \leq 0.25$ и практически не меняется, когда $\delta < 0.1$.

Кроме того, в многокомпонентной системе коэффициент диффузии [6]

$$D = ukT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln N} \right), \quad (3)$$

где u, γ, N — подвижность, активность и число молекул H_2O и подвижность связана со скоростью диффузии v и химическим потенциалом μ выражением

$$v = -\frac{u}{N_A} \frac{\partial \mu}{\partial x}; \quad (4)$$

поэтому поведение $D(\delta) = D_e a_\infty / c_0$ (c_0 — концентрация молекул на поверхности частиц) также связано с немонотонным изменением $\partial \mu / \partial x$ при плавном уменьшении δ . С другой стороны, $D = D_0 \exp(-E/kT)$, где k — постоянная Больцмана, и энергия активации $E \sim U$ [6], тогда поведение $D(\delta)$ при $\delta \rightarrow 0$ обусловлено немонотонным понижением $E(\delta)$. Существенно, что поведение U, E и $\partial \mu / \partial x$ при $\delta \rightarrow 0$ можно связать с немонотонным изменением зарядового состояния атомов решетки.

В $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ рост числа атомов O1 при $\delta \rightarrow 0$ меняет зарядовое состояние атомов, составляющих промежуточные слои. Зарядовое состояние Ba и Cu1 понижается от 2.08 и 1.46 до 1.45 и 0.81, заряд атома O4 падает от -2.08 до -0.67 и растет число атомов O1 с зарядом -1.76 [4]. Кроме того, параметр решетки с уменьшается, однако апексный атом O4 удаляется от Cu1 и приближается к Cu2 [7]. При этом имеет место перераспределение дырок между $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} орбиталями атома Cu2, когда дырки локализируются на $d_{x^2-y^2}$, а электронная плотность вытягивается вдоль оси c [4]. Поэтому немонотонное поведение U, E и $\partial \mu / \partial x$, вероятно, обусловлено двумя процессами, которые меняют $\partial \mu / \partial x$: плавным понижением зарядового состояния Ba, Cu1, O4 по мере роста числа атомов O1, который приводит к уменьшению U и E , и перераспределением электронной плотности на орбиталях Cu2 при сближении с O4 в интервале $0.1 \leq \delta \leq 0.25$, который может привести к росту V_α^i и соответственно U, E .

Отметим, что перераспределение электронной плотности согласуется с повышением T_c в интервале $0.1 \leq \delta \leq 0.25$, когда $\delta \rightarrow 0$, так как ведет к росту числа дырок p в купратных слоях и зоне проводимости, построенной орбиталями $d_{x^2-y^2} p_x(p_y)$ атомов Cu2 и O2 (O3) и температуры $T_c(p) = T_{cm} \times$

$\times [1 - 82.6(p - 0.16)^2]$, где T_{cm} — максимальная критическая температура в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [8].

Таким образом, в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ немонотонность абсорбции молекул воды обусловлена изменениями зарядового состояния атомов, составляющих промежуточные слои, и распределения электронной плотности между купратными и промежуточными слоями при варьировании содержания кислорода.

Список литературы

- [1] Макашкин Л.Л., Андреев Д.В., Пармонов В.Н. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 307–336.
- [2] Горелов Б.М., Морозовская Д.В., Пашков В.М., Сидорчук В.А. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 50–56.
- [3] Гусанов В.Е. // ФНТ. 1995. Т. 21. № 8. С. 805–809.
- [4] Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 250 с.
- [5] Высокотемпературные сверхпроводники / Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988. 400 с.
- [6] Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961. 462 с.
- [7] Baetzold R.C. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 1A. С. 56–66.
- [8] Williams G.V.M., Tallon J.L., Michalak R., Dupree R. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 10. С. 6909–6912.