

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.56

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ МЕДИ В CuO , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ И CuFe_2O_4 МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ (SNMS)

Н.В. Яковлев, М.А. Дикусар, С.Г. Суслов, Я.А. Ребане

(кафедра неорганической химии)

Изучена самодиффузия меди в керамических образцах CuO , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и CuFe_2O_4 в интервале температур $700\text{--}900^\circ$ методом SNMS. В качестве метки использован стабильный изотоп ^{63}Cu . Наиболее низкое значение коэффициента диффузии и самая высокая энергия активации процесса массопереноса были получены для фазы $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Исследована самодиффузия меди вдоль оси «с» монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Показано, что анизотропия диффузии меди не столь велика, как можно было ожидать: скорость массопереноса вдоль оси «с» более чем на два порядка меньше, чем в керамических образцах.

В настоящее время существует большое количество методов, позволяющих изучать процессы массопереноса в твердом теле. Чаще всего применяют метод радиоактивных индикаторов, а также различные инструментальные методы определения профилей распределения компонентов по глубине, например масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS) или Оже-спектроскопия (AES). В данной работе был использован относительно новый метод профильного анализа – PLASMA-SNMS, разработанный на основании метода SIMS. SNMS имеет два основных преимущества по сравнению с SIMS. Во-первых, для него характерна низкая энергия первичных ионов (несколько сотен эВ), позволяющая получать профили с высоким разрешением по глубине, что особенно важно для анализа транспорта ионов в тонких пленках и гетероструктурах. Во-вторых, данный метод позволяет относительно легко проводить количественную обработку полученных данных, что является следствием существенно меньшей его зависимости от матричного эффекта [1].

Экспериментальная часть

Порошки $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и CuFe_2O_4 готовили стандартным керамическим методом, используя Y_2O_3 , CuO и BaCO_3 . Подложки из высокоплотной керамики были получены путем горячего прессования порошков CuO , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (давление 4 ГПа, температура 700° , время прессования 60 мин) с их последующей механической полировкой. Плотность полученных образцов составила 95–97% от теоретического значения. Диффузионные пары были приготовлены путем нанесения тонких пленок CuO , обогащенных стабильным изотопом ^{63}Cu , на поверхность полированных керамических образ-

цов. Пленки наносили методом магнетронного распыления с использованием тонкопленочной мишени ^{63}CuO . Соотношение изотопов $^{63}\text{Cu} / ^{65}\text{Cu}$ в пленках составляло 95/5, в подложках – 69/31 (это соответствует их природному распространению). Для изучения анизотропии диффузии меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ аналогичные пленки были нанесены на плоскость (001) монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Все диффузионные отжиги выполняли в температурном интервале $700\text{--}900^\circ$ в токе кислорода. Профили распределения элементов были получены методом SNMS на установке «INA-3» (Leybold AG) при травлении образца в режиме постоянного тока Кг-плазмой (мощность радиочастотного генератора 150 Вт, давление рабочего газа (Kr) $3 \cdot 10^{-3}$ мбар, ток индуктивных катушек 4.9 А, напряжение на образце 600 В). Измерения шероховатости поверхностей и глубин кратеров производили на профилометре «Talystep» (Rank Taylor Hobson, UK). Средний размер несовершенств на поверхности для полированных образцов составлял 0.1–0.2 мкм.

Результаты и их обработка

Для расчета коэффициентов диффузии был сделан переход от профилей концентрации изотопов к концентрациям меди природной и меди, обогащенной нуклидом ^{63}Cu . Этот переход осуществляли по следующим формулам (ат. %):

$$C(^{63}\text{Cu}) = 0.6909 N + 0.95 U,$$

$$C(^{65}\text{Cu}) = 0.3091 N + 0.05 U,$$

где N – концентрация природной меди, U – концентрация меди, обогащенной изотопом ^{63}Cu .

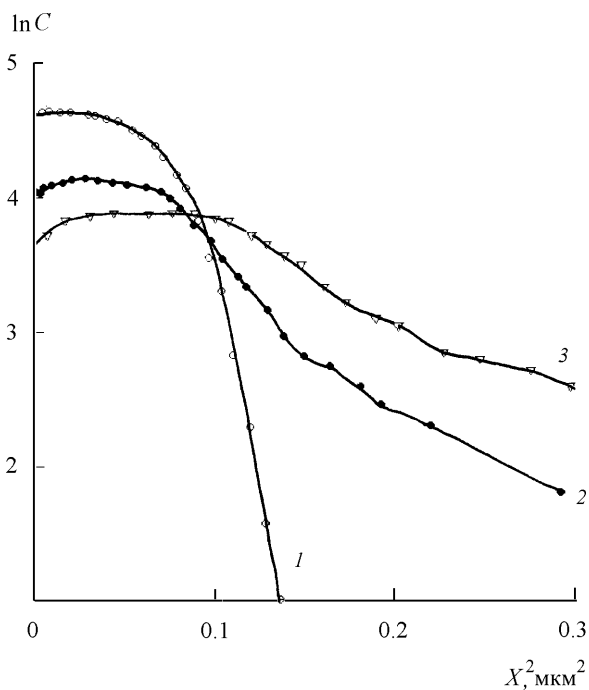


Рис. 1. Профили распределения «пленочной» меди в диффузионной паре $^{63}\text{CuO}/\text{CuO}$. Отжиги при 700° в кислороде: 1 – до отжига, 2 – время отжига 15 мин, 3 – время отжига 30 мин

Для каждой точки проводили решение этой системы уравнений. Полученные таким образом зависимости величин N и U от глубины в образце использовали для вычисления коэффициента диффузии. На рис. 1 представлены экспериментальные профили распределения «пленочной» меди (обогащенной изотопом ^{63}Cu) в диффузионной паре $^{63}\text{CuO}/\text{CuO}$. Аналогичные данные для $^{63}\text{CuO}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ приведены на рис. 2. Для расчетов коэффициентов диффузии использовали экспоненциальное решение уравнения второго закона Фика (диффузия из слоя с ограниченным количеством диффузанта, x' – толщина пленки CuO) [2]

$$C(x, t) = C_0 \cdot \exp(-(x-x')^2/(4 \cdot D \cdot t)).$$

При этом считалось, что начальный профиль распределения диффундирующего компонента аппроксимируется ступенью. Однако на экспериментальных профилях наблюдались значительные отклонения исходных распределений компонентов от ступени, связанные, по-видимому, с недостаточно высоким качеством поверхностей подложек. Для учета этого фактора было введено эффективное время, представлявшее собой сумму времени диффузионного отжига и добавочного времени, которое потребовалось бы для размытия идеального ступенчатого профиля, получаемого реально сразу же после нанесения пленки.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии меди для поликристаллов CuO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. В соответствии с формулой

$$D_{\text{Cu}} = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

были получены следующие значения энергий активации процесса массопереноса меди:

для CuO

$$E_a = 150 \pm 15 \text{ кДж/моль } (\lg(D_0/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}) = -6.1 \pm 0.9),$$

для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

$$E_a = 240 \pm 9 \text{ кДж/моль } (\lg(D_0/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}) = -0.65 \pm 0.4),$$

для $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

$$E_a = 415 \pm 20 \text{ кДж/моль } (\lg(D_0/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}) = 6.3 \pm 0.9).$$

Видно, что для $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ энергия активации диффузии меди почти в два раза больше, чем для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и более чем в два раза больше, чем для CuO при наличии к тому же наиболее низких из рассматриваемых фаз абсолютных значений коэффициентов диффузии. Такое поведение может быть объяснено тем фактом, что в $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ октаэдры YO_6 формируют искаженные шестигранные каналы, способные вместить два атома меди на элементарную ячейку (рис. 4). В связи с этим уменьшение диффузионной подвижности меди в $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и возрастание

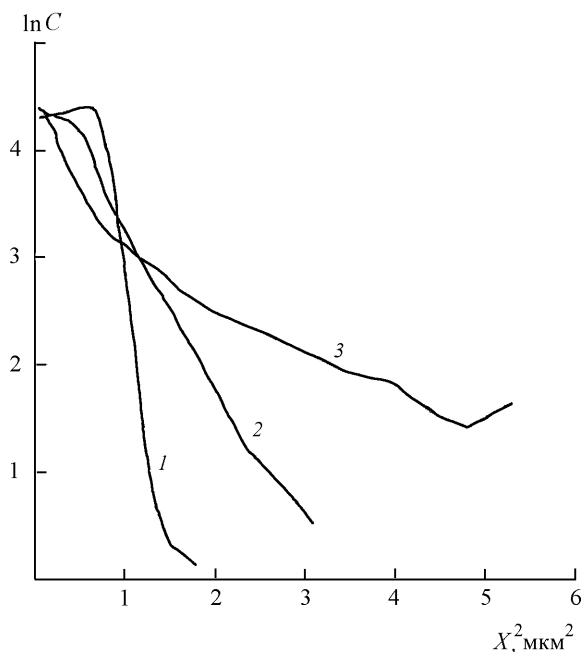


Рис. 2. Профили распределения «пленочной» меди в диффузионной паре $^{63}\text{CuO} / \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Отжиги при 850° в кислороде: 1 – до отжига, 2 – время отжига 7.5 мин, 3 – время отжига 15 мин

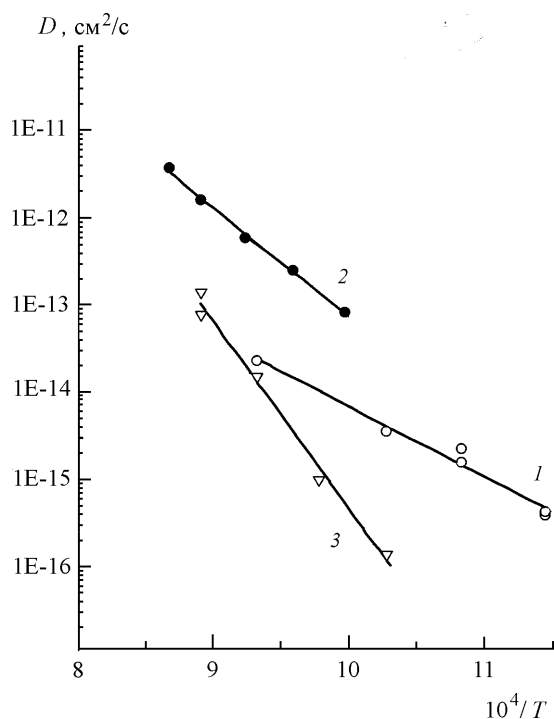


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии меди в керамике: 1 – CuO, 2 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 3 – $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

энергии активации относительно CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ может происходить за счет снижения «размерности диффузионной среды» до единицы. Высокая анизотропия медной самодиффузии, приводящая к относительно медленной суммарной диффузии меди в керамике $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, может быть объяснена исходя из особенностей структуры (быстрая диффузия вдоль каналов и медленная в перпендикулярном направлении).

Аналогичные исследования были проведены для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Значения коэффициентов диффузии меди вдоль оси «с» оказались более чем на два порядка меньше, чем в керамике:

$$800^\circ\text{C}: D(\text{монокр.}) = 6.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}, D(\text{кер.}) = 4.1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$850^\circ\text{C}: D(\text{монокр.}) = 7.7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}, D(\text{кер.}) = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$900^\circ\text{C}: D(\text{монокр.}) = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}, D(\text{кер.}) = 4.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Эта анизотропия обусловлена, по-видимому, особенностями расположения кислородных вакансий в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, которые образуют частично или полностью заполненные слои, параллельные плоскости «а-в» и представляющие собой пути для быстрой диффузии меди. В то же время вдоль оси «с» такие каналы отсутствуют.

Энергия активации процесса самодиффузии меди в CuFe_2O_4 ($E_a = 130 \pm 018$ кДж/моль) примерно в три раза ниже, чем для цинка в ZnFe_2O_4 (360 кДж/моль) [3]. В то же время абсолютные значения коэффициентов диффузии для меди на один–два порядка выше, чем для цинка. Столь существенное различие можно объяснить тем, что цинк образует нормальную шпинель, а медь – частично обращенную, что дает ей больше возможностей для движения по кристаллической структуре.

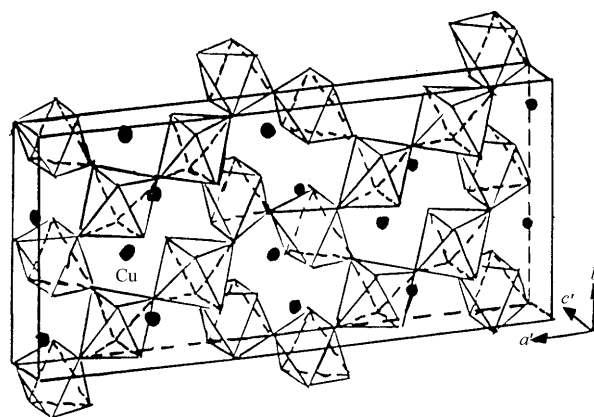


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller K.H., Oechsner H. // Mikrochemica acta. 1983. **10**. P. 51.
2. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 1. М., 1962. С. 259.
3. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов. М., 1979. С. 173.

Поступила в редакцию 03.12.96