

## КОЛЛЕКТИВНОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $YBa_2Cu_3O_7$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Б. М. Горелов\*

*Институт химии поверхности  
Национальной академии наук Украины  
252022, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 4 ноября 1998 г.

Изучены механизм дефектообразования, типы дефектов и их распределение, стимулированные адсорбированными на поверхности керамики  $YBa_2Cu_3O_7$  молекулами воды. Установлено, что действие физически связанного на поверхности слоя воды приводит к понижению скоростей аннигиляции и захвата позитронов, двукратному изменению содержания бария и меди на поверхности и блокировке диффузионных переходов атомов никеля. Слой адсорбированной воды возбуждает в объеме кристаллитов подповерховое образование  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> междоузельных атомов Ва, Cu1 и переходов кислорода из O1 в O5 и наоборот, миграцию дефектов и скопление атомов Ва в приповерхностном слое, которые блокируют диффузионные переходы атомов Ni в объеме кристаллов. Эти эффекты связываются с возбуждением коллективного низкочастотного слабозатухающего движения тяжелых дырок в объеме кристаллов при образовании дефектов на поверхности кристаллов физически адсорбированными молекулами H<sub>2</sub>O, которое сопровождается кулоновским выталкиванием катионов из промежуточных слоев в междоузлия и миграцией дефектов в поле коллективных возбуждений.

PACS: 74.72.Bk, 78.70.Bj, 68.45.-v, 66.30.-h.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Существование низкочастотных коллективных возбуждений тяжелых ( $h$ ) носителей, так называемых акустических плазмонов, является основным условием плазмонного механизма высокотемпературной сверхпроводимости [1-6]. Отличительными особенностями акустических плазмонов являются фононные частоты колебаний и возможность бездиссипативного распространения по кристаллу при отсутствии затухания Ландау на легких ( $l$ ) и тяжелых носителях. Затухание Ландау ослаблено, если фазовая скорость коллективных возбуждений  $h$ -носителей такая, что

$$u = \Omega_q/q \gg v_{Fh}, v_{Fl} \quad (1)$$

или

$$v_{Fh} \ll \Omega_q/q \ll v_{Fl}, \quad (2)$$

\*E-mail: user@surfchen.freenet.kiev.ua

здесь  $v_{Fh}$ ,  $v_{Fl}$  — скорости Ферми  $h$ - и  $l$ -носителей,  $q$  — волновое число,  $\Omega = (4\pi n_h e^2 / m_h^*)^{1/2}$  — плазменная частота,  $n_h$ ,  $m_h^*$  — концентрация и эффективная масса  $h$ -носителей. Если неравенства не выполняются в нормальных условиях, то усилить и возбудить бездиссипативно движущиеся по кристаллу акустические плазмоны можно, создавая возмущения зарядовой плотности, в частности путем введения дефектов. В таком случае появление слабозатухающих акустических плазмонов обусловлено взаимодействием электронов с возмущениями зарядовой плотности  $\delta\rho_i$  в окрестности дефектов ( $i$  — число дефектов), гамильтониан которого есть

$$\delta H = \sum_i \delta\rho_i(\mathbf{q}) V_{il} / \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$$

и матричный элемент [6] имеет вид

$$g_{pl}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \sum_{l,i} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q},l}^*(\mathbf{r}) \frac{q^2 \varphi_q}{4\pi e \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} V_{il} \Psi_{\mathbf{k},l}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $\Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q},l}^*$ ,  $\Psi_{\mathbf{k},l} = u_n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  — блоховские волновые функции электрона в  $l$ -ой зоне ( $n$  — номер узла),  $\varphi_q$  — фурье-образ потенциала,  $V_{il}$  — кулоновская часть электрон-плазмонного взаимодействия,  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  — диэлектрическая проницаемость,  $\omega$  — частота. При этом возбуждение слабозатухающих акустических плазмонов, по-видимому, можно осуществить при небольшом числе дефектов или локальных возмущений плотности. Если это так, то, образуя дефекты на поверхности кристаллов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), можно возбудить слабозатухающее коллективное движение  $h$ -носителей во всем кристалле.

Слабозатухающее перемещение коллективных возбуждений вырожденных  $h$ -носителей с периодически модулированной плотностью может сопровождаться низкоэнергетическим подпороговым дефектообразованием при условиях сильной локализации носителей и низких частот возбуждений, когда

$$\Omega_q = qv \leq \omega_D, \quad (4)$$

где  $\omega_D$  — дебаевская частота. Поскольку при подпороговом дефектообразовании время выхода атома из узла решетки  $\tau_d \geq \omega_D^{-1}$  [7], при  $\Omega_q \leq \omega_D$  время локализации пучностей заряда акустических плазмонов на ионах решетки достаточно для выталкивания их в междоузлия и образования дефекта. При коллективном характере движения в подпороговом дефектообразовании участвует вся подсистема  $h$ -дырок, поэтому бездиссипативное распространение акустических плазмонов может сопровождаться образованием аномально высокого числа дефектов  $n_d$ , причем  $n_d \gg N_d^i$  ( $N_d^i$  — число дефектов на поверхности), и может достигать величины  $n_h$ . Кроме того, бездиссипативное коллективное движение  $h$ -носителей может сопровождаться захватом  $n_d$  образованных и собственных дефектов электрическими полями акустических плазмонов и массовым переносом дефектов по кристаллу к местам рассеяния, таким как поверхность, межкристаллитные границы, кластеры вакансий. При рассеянии акустических плазмонов на поверхности и высоком числе мигрирующих дефектов возможны их скопления в приповерхностной области, изменение элементного состава поверхности и блокировка междоузельных диффузионных переходов.

Следует отметить, что для реализации подпорогового дефектообразования необходимо ослабленное экранирование кулоновского выталкивания ионов в междоузлия решетки со стороны  $l$ -носителей или его полное отсутствие, поэтому подпороговое дефектообразование может происходить в слоях решетки ВТСП, в которых  $l$ - и  $h$ -носители пространственно разделены. В  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  такими слоями являются промежуточные слои  $\text{Ba-O}$  и  $\text{Cu1-O}$ , поскольку [8–11]  $l$ -носители локализованы в широких зонах ( $Z1$ ), образованных  $dp$ -орбиталями атомов  $\text{Cu2}$ ,  $\text{O2}$  и  $\text{O3}$  купратных слоев, а  $h$ -носители — в узкой зоне ( $Z2$ ), построенной  $dp$ -орбиталями атомов  $\text{Cu1}$ ,  $\text{O1}$ ,  $\text{O4}$  промежуточных и  $\text{Cu2}$  из  $\text{CuO}_2$ -слоев. Кроме того, зонный спектр характеризуется широкой вакантной зоной ( $Z3$ ), образованной  $dp$ -орбиталями атомов  $\text{Cu1}$ ,  $\text{O1}$ ,  $\text{O4}$ , а также возможно образование узкой зоны при слабом перекрытии  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей атомов  $\text{O2}$  и  $\text{O3}$  (зона  $Z4$ ) [12]. Однако в купратных слоях подпороговое дефектообразование маловероятно из-за экранирования  $l$ -носителями кулоновских сил выталкивания.

Локальные возмущения электронной плотности на поверхности кристаллов ВТСП можно создать с помощью физических адсорбированных молекул воды. Так, физически адсорбированные диполи  $\text{H}_2\text{O}$  вырывают с поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  атомы, в частности  $\text{Ba}$  [13, 14], где образуют вакансии. Экранирование возмущений зарядовой плотности  $\delta\rho_i$  в окрестности поверхностных дефектов может возбудить слабозатухающие акустические плазмоны во всем объеме кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Следует отметить, что при взаимодействии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с водой ВТСП деградируют [15–19]. Деградация зависит от границы раздела (ВТСП—жидкость, ВТСП—пар), плотности керамик, примесей в ВТСП или среде. Так, в нормальных условиях керамики плотностью более  $4.5 \text{ г/см}^3$  и монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  одинаково слабо взаимодействуют с парами воды (влияние межзеренных границ незначительно, так как занимают площадь 2.1–4.2% [20]), тогда как менее плотные образцы могут разлагаться, причем присутствие углекислого газа и наличие примесей галогенов ускоряет деградацию.

В атмосфере водяного пара деградация и внедрение в решетку молекул  $\text{H}_2\text{O}$  протекают в процессе адсорбции после химического связывания молекул с атомами на поверхности ВТСП и, вероятно, характеризуются разными скоростями, так как разложение определяется скоростью реактивной диффузии, а внедрение — скоростью диффузии в решетку. При этом оба процесса протекают после сформирования на поверхности физически связанного полислоя определенной толщины [21]. Различия в морфологии поверхности образцов влияют на толщину слоя адсорбата, так как при равных давлениях пара ( $p$ ) и времени адсорбции ( $t$ ) толщина

$$h(p, t) \simeq m(p, t)(\mu_s s)^{-1} \omega_{\text{H}_2\text{O}} N_A^{2/3} M^{-2/3} \rho^{-1/3} \quad (5)$$

(где  $m$ ,  $\mu_s$ ,  $M$  — массы адсорбированной воды, образца, грамм-моля воды,  $s$  — удельная поверхностная площадь адсорбента,  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  — посадочная площадка молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\rho$  — плотность воды,  $N_A$  — число Авогадро) меньше на образцах ВТСП с развитой поверхностью  $s$ . Однако, варьируя  $p$  или  $t$ , на образцах с разной площадью  $s$  можно получить одинаковые значения  $h$  и аналогичный процесс взаимодействия с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, варьируя  $h$ , можно выделить эффект возбуждения акустических плазмонов под действием физически связанного слоя воды до начала химической адсорбции и внедрения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку, а увеличивая  $t$  — совместное влияние сначала физически связанной воды, а затем разного числа внедренных в решетку молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что образование дефектов на поверхности ВТСП физически связанными молекулами  $H_2O$  возможно, если толщина полислоя допускает образование сольватационной шубы из молекул, взаимодействие которых с атомами в решетке достаточно для их вырывания в полислой. При конечных размерах шубы дефектообразование характеризуется пороговой зависимостью от толщины полислоя. Кроме того, в объеме плотных поликристаллических образцов, где адсорбция не происходит или мала и размеры пор малы для сформирования сольватационной шубы, дефектообразование и возбуждение коллективного движения  $h$ -носителей под действием адсорбата возможно в кристаллитах, находящихся на поверхности. Однако при бездиссипативном перемещении в объеме кристалла акустические плазмоны распространяются от кристалла к кристаллу в объем образца, что может стимулировать подпороговое дефектообразование и скопление дефектов на поверхности кристаллитов, не контактировавших с водой.

Таким образом, физически адсорбированные молекулы воды могут стимулировать низкочастотные коллективные возбуждения  $h$ -носителей, бездиссипативное движение которых приводит к подпороговому образованию большого числа дефектов в промежуточных слоях  $Ba-O$ ,  $Cu1-O$ , миграции дефектов в объеме кристаллов, их переносу к поверхности. Дефектообразование характеризуется пороговой зависимостью от толщины слоя воды, накоплением дефектов у поверхности кристаллов и изменением ее элементного состава.

В настоящей работе изучено дефектообразование, спектр дефектов и их распределение, стимулированные действием адсорбированных на поверхности  $YBa_2Cu_3O_7$  молекул воды. Дефектообразование в промежуточных слоях  $YBa_2Cu_3O_7$ , где аннигилируют позитроны [22], а также миграция дефектов изучены методом временной позитронной спектроскопии. С помощью рентгеноструктурного анализа измерялись параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и параметр  $\eta = (C_{O1} - C_{O5}) / (C_{O1} + C_{O5})$  (где  $C_{O1}$  и  $C_{O5}$  — концентрации атомов кислорода в позициях O1 и O5), который характеризует заполнение кислородом позиций O1 и O5 [23–26]. Скопление дефектов в поверхностном слое кристаллов определялось с помощью элементного оже-анализа и по измерениям коэффициента диффузии атомов никеля.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались рентгеновски-однофазные поликристаллические образцы  $YBa_2Cu_3O_7$  плотностью  $5.5 \text{ г/см}^3$  (пористость  $\approx 14\%$ ), со средним размером зерен 5–15 мкм, полученные при твердофазном синтезе из смеси измельченных порошков  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$ . Синтез проводился при  $\approx 900^\circ\text{C}$  на воздухе в течение  $\approx 20$  ч, затем после измельчения полученных таблеток, перемешивания и прессования при  $950^\circ\text{C}$  на воздухе в течение  $\approx 24$  ч и проводился заключительный отжиг в кислороде с плавным понижением температуры при  $500\text{--}420^\circ\text{C}$  в течение  $\approx 64$  ч. Были получены три поликристаллических блока, из которых изготовлены три типа образцов, различавшиеся количеством собственных дефектов. Дисперсные образцы с размером частиц 17–20 мкм, удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  получались диспергированием поликристаллических.

Нестехиометрические соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с  $\delta > 0$  получались отжигом в вакууме образцов с  $\delta = 0$ . Содержание кислорода определялось с помощью рентгеноструктурного анализа и дериватографа Q-1500 по термодесорбции кислорода.

Адсорбция молекул воды на поверхность  $YBa_2Cu_3O_7$  происходила при комнатной

температуре и давлениях пара  $0 < p < 19$  Торр после отжига образцов в вакууме  $10^{-3}$  Торр при температурах не выше  $180^\circ\text{C}$  в течение  $\approx 2.5$  ч. Количество адсорбата определялось с помощью весов Мак-Бена чувствительностью  $2 \cdot 10^{-5}$  г. Термогравиметрические измерения и дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТА) выполнены на дисперсных образцах с помощью дериватографа Q-1500 при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

В атмосферу водяного пара образцы помещались однократно при измерениях методами временной позитронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, меченых атомов и многократно при определении элементного состава поверхности. После завершения экспозиции полислой адсорбированной воды удалялся с поверхности кристаллитов.

Измерения спектров аннигиляции позитронов проведены при комнатной температуре на установке «ORTEC», функция разрешения которой с полной шириной на половине высоты составляет 220 пс, разрешение 1 пс. Использовался источник позитронов на основе  $^{22}\text{Na}$  с активностью 20 мкКи, заключенный между двумя образцами размером  $10 \times 10 \times 1.5$  мм<sup>3</sup>. Скорость аннигиляции  $\lambda_f$  и скорость захвата  $v$  позитронов определялись из выражений [27]:

$$\lambda_f = I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2, \quad v = I_2(1/\tau_1 - 1/\tau_2), \quad (6)$$

где  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $I_1$ ,  $I_2$  — времена жизни позитронов в квазисвободном и связанном состояниях и соответствующие интенсивности.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометрах ДРОН-2 и АДП-1. Для измерений параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\eta$  использовались дисперсные образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Параметр  $\eta$  определялся по соотношению структурной амплитуды рефлексов 012 и 102 [23–26].

Элементный состав поверхности определялся с помощью оже-спектрометра 09-ИОС-10-001 при диаметре электронного пучка  $\approx 50$  мкм и токе  $10^{-6}$  А как среднее 4–5 измерений состава в разных точках на поверхности образца. Перед измерениями образцы находились в вакууме  $10^{-3}$  Торр около двух суток. При измерениях давление было менее  $10^{-9}$  Торр. Деградация состава образцов в вакууме из-за потери слабосвязанного кислорода [28] и под действием электронного пучка [29] не наблюдалось.

Коэффициент диффузии атомов никеля измерялся методом снятия слоев [30] с помощью радиоактивных меток, в качестве которых использовался  $^{63}\text{Ni}$ . Диффузионные профили формировались в воздушной среде и определялись с шагом 3–5 мкм на глубину 150–250 мкм [31].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование физически связанного полислоя и эволюцию хемосорбированных состояний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  можно проследить по результатам термогравиметрического анализа образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  после адсорбции воды при  $p = 18.7$  Торр (рис. 1). Исходные образцы после нагрева в вакууме до  $180^\circ\text{C}$  и пребывания в нормальных условиях характеризуются потерей массы при  $T \geq 412$  К вследствие десорбции кислорода O1 из кристаллической решетки (рис. 1а). При экспозиции  $t \leq 120$  мин и адсорбции  $a < 1$  ммоль/г образцы характеризуются потерей массы и сигналом ДТА о поглощении тепла в интервале температур  $55\text{--}105^\circ\text{C}$  (рис. 1б), что указывает на испарение воды

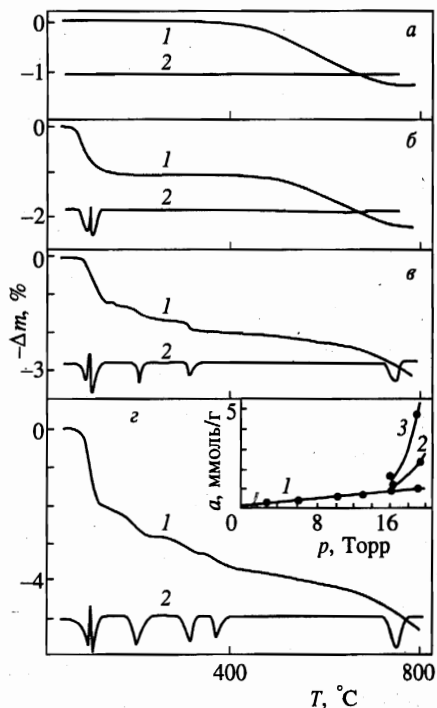


Рис. 1. Температурные зависимости потери массы по результатам термогравиметрического анализа (1) и сигнал ДТА (2) образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  после адсорбции воды: исходные образцы (а); 0.5 (б); 1.2 (в); 2.2 ммоль/г (г). На вставке — изотермы адсорбции ( $T = 21^\circ\text{C}$ ) при экспозициях 15 (кривая 1); 120 (2) и 360 мин (3)

с поверхности. Количество поглощенного тепла  $Q \approx 25\text{--}30$  кДж/моль типично для десорбции физически связанной воды. На фоне поглощения тепла при  $\approx 82^\circ\text{C}$  проявляется узкий экзотермический пик ДТА, обусловленный выделением тепла и свидетельствующий о фазовом переходе в полислое, который можно связать с переходом от ориентационно-упорядоченного состояния диполей  $\text{H}_2\text{O}$  к разупорядоченному в слое воды вблизи поверхности при нагревании [21, 32]. С увеличением времени адсорбции при  $t > 120$  мин и количества сорбированной воды до  $a \approx 2$  ммоль/г на термогравиметрических кривых и кривых ДТА проявляются сначала три, затем четыре связанных состояния молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которым соответствуют уменьшение массы и поглощение тепла при температурах  $T_d \approx 208, 330, 370$  и  $778^\circ\text{C}$  с теплотами десорбции  $Q_d \approx 38, 99, 72$  и  $68$  кДж/моль (рис. 1в, г). Значения  $T_d$  и  $Q_d$  характерны для молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , связанных водородной связью с атомным окружением в кристаллической решетке [33]. Эволюцию полислоя и связанных состояний отражает изотерма адсорбции при  $T = 21^\circ\text{C}$  (вставка на рис. 1г). При  $p \leq 16$  Торр,  $t \geq 15$  мин  $a$  растет с давлением и не зависит от экспозиции, т.е. на поверхности образуется слой физически связанной воды, а внедрения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку не происходит. При  $p > 16$  Торр наблюдается рост адсорбции  $a$  с увеличением времени  $t$ , обусловленный возрастанием количества физически связанной воды и числа молекул в решетке.

Следует отметить, что пребывание физически связанных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  приводит к уменьшению параметра решетки  $c$  при постоянном значении  $a$ , изменениям параметра  $\eta$ , которые носят случайный характер (рис. 2). Параметр  $\eta$  меняется в пределах  $0.02 \leq \eta \leq 0.4$ , что свидетельствует о миграции  $\approx 1 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$  атомов кислорода между позициями O1 и O5. Так как энергия миграции кислорода

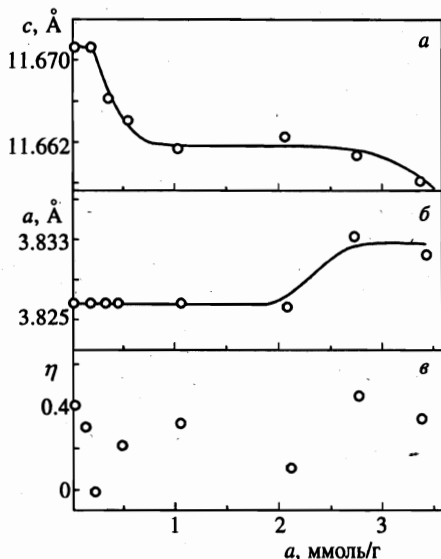


Рис. 2. Зависимость параметров решетки  $c$  (а),  $a$  (б),  $\eta$  (в) от количества адсорбированной воды

$O1 \leftrightarrow O5$  составляет  $\approx 1.7\text{--}2.03$  эВ [34], а энергия ударного смещения атомов  $O1$ ,  $O5$  не менее  $4.5\text{--}10$  эВ [35, 36], то механизм выталкивания  $O1$  и  $O5$  из узлов подпороговый и тяжелые носители, выталкивающие атомы  $O1$  и  $O5$ , локализованы в промежуточных слоях и, следовательно, заполняют узкую зону  $Z2$ .

Уменьшение параметра  $c$  под действием физически адсорбированных молекул  $H_2O$  можно связать со сжатием решетки из-за ослабления кулоновского отталкивания между катионами  $Y$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  при образовании дефектов катионов и выходом их части на стоки (появление вакансий кислорода приводит к возрастанию параметра  $c$ ).

При внедрении молекул воды в решетку убывание параметра  $c$  уменьшается, и при  $1.1 < a < 2.5$  ммоль/г параметр  $c$  не меняется. С ростом числа молекул  $H_2O$  в решетке, когда  $a \geq 2.5$  ммоль/г, объем решетки увеличивается за счет резкого возрастания параметра  $a$  (рис. 2а, б). Колебания параметра  $\eta$  при  $a > 1.1$  ммоль/г, по-видимому, обусловлены действием физически связанных молекул воды (рис. 2в).

Отметим, что при адсорбции параметр  $b$  не изменяется.

Таким образом, действие физически связанного полислоя воды доминирует при малых временах и значениях адсорбции и приводит к появлению дефектов, по-видимому, в катионной подрешетке и к миграции кислорода в базисной плоскости. С увеличением времени адсорбции этот процесс сопровождается внедрением молекул  $H_2O$  в решетку, где они образуют четыре неэквивалентных состояния.

Значения времен жизни позитронов при разных значениях адсорбции воды на образцах трех типов приведены в таблице. Образцы первого типа подвергались преимущественно действию физически адсорбированных молекул воды, второго и третьего типа — кроме влияния полислоя воды, внедрению разного числа молекул  $H_2O$  в кристаллическую решетку. Зависимости скорости аннигиляции и захвата позитронов от количества адсорбированной воды приведены на рис. 3. В зависимости  $\lambda_f(a)$  выделяются три области разного поведения: область плавного уменьшения  $\lambda_f$ , которая соответствует действию физически адсорбированного слоя воды, область независимости  $\lambda_f$  от  $a$  при  $1.1 < a \leq 2.5$  ммоль/г, где после действия полислоя молекулы  $H_2O$  внедряются в решетку, и область понижения  $\lambda_f$  при  $a > 2.5$  ммоль/г, которая соот-

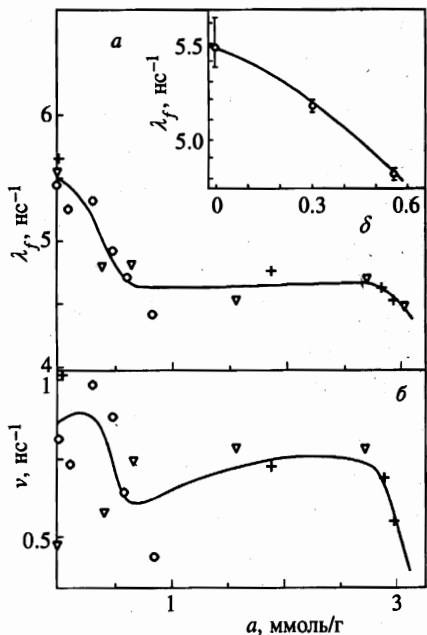


Рис. 3. Зависимости скорости аннигиляции (а) и скорости захвата (б) позитронов от количества адсорбированной воды (знаки о, +, ∇ соответствуют 1, 2 и 3 типу образцов). На вставке — зависимость скорости аннигиляции в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  от содержания кислорода

ветствует увеличению объема решетки по мере роста числа молекул в решетке. При этом уменьшение  $\lambda_f$  под действием физически связанных диполей  $\text{H}_2\text{O}$  коррелирует с убыванием параметра решетки  $c$ , тогда как внедрение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку при  $a \leq 2.5$  ммоль/г не влияет на  $\lambda_f$  и  $c$  (рис. 2 и 3а).

Скорость аннигиляции связана с зарядовой плотностью электронов  $n^-(\mathbf{r})$  и позитрона  $n^+(\mathbf{r})$  соотношением [37]

$$\lambda_f = \frac{\pi r_0^2 c}{e^2} \int d^3r n^+(\mathbf{r}) n^-(\mathbf{r}) \epsilon [n^-(\mathbf{r})], \tag{7}$$

где

$$n^-(\mathbf{r}) = e \sum_{i,l} \Psi_{i,l}^*(\mathbf{r}) \Psi_{i,l}(\mathbf{r}), \quad n^+(\mathbf{r}) = e \Psi_+(\mathbf{r}) \Psi_+(\mathbf{r}),$$

$\Psi_{i,l}(\mathbf{r})$ ,  $\Psi_+(\mathbf{r})$  — волновые функции электронов и позитрона,  $r_0$  и  $e$  — классический радиус и заряд электрона,  $c$  — скорость света,  $\epsilon [n^-(\mathbf{r})]$  — фактор поляризации. Так как позитроны аннигилируют в промежуточных слоях [22], электронная плотность  $\rho$  которых включает плотность остовных электронов Ba, Cu1, O1, O5, O4 ( $\rho_{\text{core}}$ ), электронов в зонах Z2 ( $\rho_{32}$ ) и Z3 ( $\rho_{33}$ ), то при сильной локализации носителей в Z2 и вакантном характере зоны Z3 можно записать

$$\lambda_f = \pi r_0^2 c \epsilon \rho \approx \pi r_0^2 c \epsilon (\rho_{\text{core}} + \rho_{32} + \rho_{33}), \tag{8}$$

где фактор поляризации [38]  $\epsilon$  имеет вид

$$\epsilon(r_s) = 1 + 0.1512r_s + 2.414r_s^{3/2} - 2.01r_s^2 + 0.4466r_s^{5/2} + 0.1667r_s^3, \tag{9}$$



**Аннигиляционные параметры и характеристики кластеров вакансий до и после адсорбции молекул воды**

$a$ , ммоль/г	$\tau_1$ , пс	$I_1$ , %	$\tau_2$ , пс	$I_2$ , %	$r_+$ , Å	$N_+$ , $10^{-16}$ см $^{-3}$
0 <sup>(1)</sup>	162 ± 6	72 ± 5	301 ± 15	28 ± 5	3.2	2.0
0 <sup>(2)</sup>	170 ± 5	84 ± 5	331 ± 37	16 ± 5	3.5	1.1
0 <sup>(3)</sup>	149 ± 13	61 ± 5	248 ± 25	38 ± 5	3.0	2.7
0.08 <sup>(1)</sup>	168 ± 6	75 ± 4	318 ± 19	25 ± 5	3.3	1.8
0.31 <sup>(1)</sup>	159 ± 10	63 ± 9	281 ± 18	36 ± 8	3.1	2.6
0.34 <sup>(2)</sup>	188 ± 5	80 ± 4	394 ± 28	20 ± 4	3.6	1.2
0.45 <sup>(1)</sup>	173 ± 7	66 ± 6	312 ± 14	34 ± 6	3.1	2.3
0.61 <sup>(1)</sup>	184 ± 6	74 ± 4	351 ± 17	25 ± 4	3.3	1.6
0.63 <sup>(2)</sup>	180 ± 9	69 ± 9	321 ± 28	31 ± 9	3.2	1.9
0.83 <sup>(1)</sup>	205 ± 5	79 ± 4	380 ± 23	21 ± 4	3.4	1.1
1.62 <sup>(2)</sup>	180 ± 7	70 ± 6	347 ± 26	30 ± 6	3.3	1.9
1.83 <sup>(3)</sup>	184 ± 10	73 ± 5	332 ± 30	30 ± 5	3.2	1.8
2.71 <sup>(3)</sup>	182 ± 9	68 ± 7	336 ± 21	32 ± 7	3.2	2.0
2.78 <sup>(3)</sup>	188 ± 1	71 ± 7	347 ± 21	29 ± 8	3.2	1.7
2.84 <sup>(3)</sup>	198 ± 8	77 ± 6	361 ± 24	23 ± 6	3.3	1.3
2.92 <sup>(3)</sup>	201 ± 7	79 ± 5	370 ± 25	20 ± 5	3.3	1.1

*Примечание.* Верхние индексы в первой колонке соответствуют трем типам образцов.

и  $\varepsilon = 2.3$  при  $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3} = 1$  ( $\rho = 1.6 \cdot 10^{24}$  см $^{-3}$ ).

Изменение  $\lambda_f$  под действием полислова воды при  $a = 0.9$  ммоль/г равно  $\Delta\lambda_f = \lambda_f(0) - \lambda_f(a) = 0.75$  нс $^{-1}$ , что соответствует изменению плотности  $\Delta\rho = 4.3 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ . Величина  $\Delta\rho$  примерно на порядок превышает количество свободных носителей, которое составляет  $\rho_{31} + \rho_{32} + \rho_{33} = 5 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$  [39] ( $\rho_{31}$  — плотность носителей в зоне Z1), т. е.  $\Delta\rho > \rho_{31} + \rho_{32} + \rho_{33}$  и  $\Delta\rho > \rho_{32} + \rho_{33}$ . Так как  $\rho_{32} \gg \rho_{33}$ , то  $\Delta\rho \simeq \rho_{core}$  и

$$\Delta\lambda_f = \pi r_0^2 c \varepsilon \Delta\rho \simeq \pi r_0^2 c \varepsilon \Delta\rho_{core}. \quad (10)$$

Таким образом, уменьшение  $\lambda_f$  обусловлено выходом остовных электронов из аннигиляционного процесса при образовании дефектов. В слоях Ва-О и Cu1-О такими дефектами, по-видимому, являются катионы Ва и Cu1. Попадая в междоузлия, их положительный заряд отталкивает позитрон, уменьшая перекрытие  $\Psi_{i,l}(r)$  и  $\Psi_+(r)$ , что исключает остовные электроны из аннигиляции и понижает  $\rho$ .

Следует отметить, что образование междоузельных дефектов O4, O1 маловероятно. Выход атомов в междоузлия может изменить перекрытие волновых функций  $\Psi_{i,l}(r)$  и  $\Psi_+(r)$  и величину  $\lambda_f$ , однако при отрицательном заряде дефекта неучастие остовных электронов в аннигиляции маловероятно. При вакантном характере зоны Z3 перераспределение кислорода из O1 в O5 также, по-видимому, не влияет на  $\lambda_f$ , так как атомы O1 не выходят из аннигиляционного объема.

Появление в решетке вакансий Ва и Cu1 согласуется с убыванием параметра  $c$ , поскольку выход катионов на стоки уменьшает кулоновское отталкивание между ионами Y, Ва, Cu разных слоев и может привести к сближению слоев в решетке.

Количество дефектов, образуемое в промежуточных слоях,  $n_d \simeq \Delta\rho/n_e$ , можно оценить, полагая, что среднее число остовных электронов междуузельных атомов, выбывающих из аннигиляции, есть  $n_e = 45$  (атомы Ва, О4, О1, Cu1). Тогда  $n_d$  составляет  $9.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При этом величина  $n_d$  занижена из-за большого значения  $n_e$ , так как глубинные остовные электроны не участвуют в аннигиляции, а число атомов О1, О4 в аннигиляционном объеме, по-видимому, не меняется. Однако число дефектов  $n_d$ , образуемых в объеме кристаллов при энергии выхода атомов Ва и Cu1 из узла решетки 20–25 эВ [35, 36, 40] под действием физически адсорбированной на поверхности воды, свидетельствует о подпороговом механизме и коллективном характере дефектообразования. Поскольку подпороговое дефектообразование имеет место в слоях Ва–О, Cu1–О и обусловлено сильнолокализованными носителями, такими носителями являются  $h$ -носители в зоне Z2.

Внедрение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при  $0.9 \leq a \leq 2.5$  ммоль/г не меняет  $\lambda_f$ , что можно объяснить отсутствием перекрытия волновых функций электронов молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и позитрона при локализации молекул в междуузельных слоях Ва–О и Cu1–О, где отталкивание позитрона катионами решетки и протонами водорода молекулы препятствует аннигиляции, и в слоях решетки, куда не проникает позитрон. Координационная связь междуузельных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с ионами бария и кислорода, как известно, не влияет на  $\lambda_f$  [41]. Резкий спад  $\lambda_f$  при  $a \geq 2.5$  ммоль/г, вероятно, обусловлен разбуханием решетки с ростом количества  $\text{H}_2\text{O}$  в объеме  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и уменьшением  $\rho$ .

В зависимости  $\nu(a)$  можно выделить три области разного поведения (рис. 3б). Область резких изменений  $\nu$  под действием слоя физически адсорбированной воды при  $a \leq 0.9$  ммоль/г (кривая  $\nu(a)$  проведена по точкам для образцов первого типа), где поведение  $\nu$  отражает изменения концентрации  $N_+$  и радиуса  $r_+$  собственных дефектов образцов, захватывающих позитроны, которые являются зондами сопровождающих подпороговое дефектообразование процессов в объеме кристаллов. Области, где  $\nu$  слабо меняется при внедрении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку, когда  $0.9 < a \leq 2.5$  ммоль/г, и резко спадает при возрастании объема решетки, когда  $a > 2.5$  ммоль/г.

Скорость захвата связана с концентрацией и радиусом дефектов, захватывающих позитрон, соотношением [27]

$$\nu = 4\pi r_+ N_+ D_+, \quad (11)$$

где  $D_+$  — коэффициент диффузии позитрона. Радиус дефектов [42] равен

$$r_+ = [x^2(1+y)^2/(2mU/\hbar^2)]^{1/2}, \quad (12)$$

где  $m$  — масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $U$  — глубина потенциальной ямы дефектов,  $x = (1/y)[\lambda_f\tau_2/(1+y^2) - 1]$ ,  $x = \pi - \arctg(1/y)$ , и в исходных образцах при  $U = 2$  эВ,  $D_+ = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$  [43],  $r_+ = 3\text{--}3.5 \text{ \AA}$ , а  $N_+ = (1.1\text{--}2.7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (см. таблицу), т. е. дефекты представляют собой кластеры вакансий, состоящие из 9–13 точечных вакансий. Как видно из таблицы, поведение  $\nu(a)$  обусловлено изменениями  $N_+$  при слабых колебаниях  $r_+$ , причем под воздействием физически адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности наблюдается как увеличение, так и уменьшение числа кластеров вакансий в объеме. Это указывает на стимуляцию реакций ассоциации и диссоциации точечных дефектов и кластеров вакансий, рекомбинацию кластеров вакансий на поверхности при адсорбции, которые возможны при миграции дефектов в кристаллах.

При этом разброс значений  $\nu$ , возможно, связан со случайным характером доминирования при разных экспозициях ассоциации, диссоциации или рекомбинации в реакциях превращения дефектов.

Следует отметить, что при внедрении в решетку молекулы воды не заполняют кластеры вакансий, так как отсутствует аннигиляция позитронов в воде [44]. Убывание  $\nu$  при  $a > 2.5$  ммоль/г связано с уменьшением  $N_+$  при постоянном  $r_+$ , что, вероятно, обусловлено сжатием кластеров вакансий при разбухании решетки.

Понижение  $\lambda_f$  под действием физически адсорбированного полислоя воды при  $a \leq 0.9$  ммоль/г аналогично уменьшению  $\lambda_f$  по мере удаления  $4.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  атомов O1 из слоев Cu1-O1 при росте  $\delta$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  от нуля до 0.6 (вставка на рис. 3а). Выход такого числа атомов кислорода привел бы к росту параметров решетки и подавлению сверхпроводимости, тогда как параметры  $a$  и  $b$  постоянны,  $c$  уменьшается, а температурная зависимость сопротивления на постоянном токе и величина  $T_c$  не меняются. Это показывает, что количество кислорода в промежуточных слоях не меняется и уменьшение  $\lambda_f$  может быть связано с неучастием в аннигиляции остовных электронов Ba и Cu1 после их выталкивания в междоузлия. Постоянные значения  $a$  и  $b$  можно связать с тем, что при физической адсорбции подпороговое дефектообразование реализуется в промежуточных слоях, тогда как в иттриевых и ответственных за высокотемпературную сверхпроводимость купратных слоях дефекты не образуются. При этом в слоях Cu2-O энергетический спектр  $l$ - и  $h$ -носителей может не меняться, а температура  $T_c$  не смещаться. Отметим, что при постоянном содержании кислорода переходы  $1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  атомов из позиций O1 в O5 не влияют на  $T_c$  [45]. С другой стороны, понижение  $\rho_{32}$ , связанное с образованием дефектов Ba и Cu1 в промежуточных слоях, переходы O1→O5 могут увеличить число дырок в зонах Z2 и Z1 в слоях Cu2-O. При этом возрастают плазменная частота  $\Omega$  и средняя частота акустических плазмонов  $\bar{\Omega}$ , однако критическая температура [5, 6]

$$T_c = \bar{\Omega} \exp \left[ -\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu_c^*(1 + \lambda)} \right] \quad (13)$$

может не меняться, если увеличение  $\bar{\Omega}$  компенсируется одновременным усилением кулоновского отталкивания при увеличении псевдопотенциала  $\mu_c^*$ . Здесь

$$\mu_c^* = \mu_c^0 [1 + \mu_c^0 \ln (E_F/\bar{\Omega})]^{-1}$$

— кулоновский псевдопотенциал,

$$\lambda = \frac{2}{\pi} N(0) \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \langle \tilde{V}_c(\mathbf{q}) \text{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \mu_c^\infty - \mu_c^0,$$

— константа связи,

$$\mu_c^\infty = N(0)(4\pi e^2/q^2), \quad \tilde{V}_c(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)q^2,$$

$E_F$  — энергия Ферми,  $N(0)$  — плотность  $l$ -носителей на уровне Ферми.

Различия в дефектообразовании под действием физически адсорбированного полислоя воды и при внедрении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в решетку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  проявляются в температурных зависимостях поверхностного сопротивления  $R_s$ , измеренных на частоте 10 ГГц

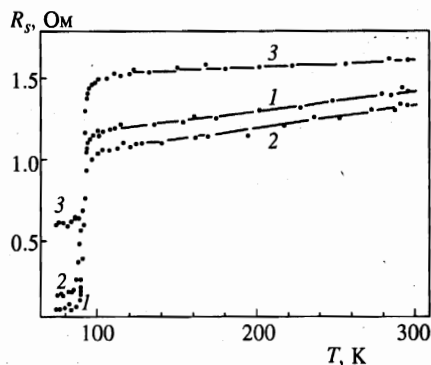


Рис. 4. Температурные зависимости поверхностного сопротивления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  после экспозиции 0 (1), 90 (2), 240 мин (3) в парах воды при 18.7 Торр

методом объемного резонатора с типом колебаний  $H_{011}$  (рис. 4). При  $T > T_c$  сопротивление  $R_s$  уменьшается под действием полислоя физически связанной воды и увеличивается при внедрении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическую решетку, тогда как при  $T < T_c$  сопротивление  $R_s$  возрастает в обоих случаях. Таким образом, в нормальном состоянии рост числа дефектов при подпороговом дефектообразовании уменьшает  $R_s$ , а рост количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в междоузлиях увеличивает  $R_s$ ; в сверхпроводящем состоянии рост числа дефектов при подпороговом дефектообразовании и внедрении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  повышает  $R_s$ . Такое поведение  $R_s$  можно объяснить, если учесть, что в интервале  $T > T_c$  сопротивление  $R_s = (\sigma\delta)^{-1}$  (здесь  $\sigma$  — удельная проводимость,  $\delta$  — глубина скин-слоя) определяется рассеянием носителей в скин-слое глубиной  $\delta \approx 20$  мкм, а при  $T < T_c$  сопротивление  $R_s = -\mu_0\omega \text{Im} \lambda$  (здесь  $\omega$  — частота,  $\mu_0$  — магнитная постоянная,  $\lambda$  — комплексная глубина проникновения [46]) определяется диссипацией энергии носителями в слое глубиной равной глубине проникновения  $\lambda \approx 600\text{--}2000 \text{ \AA}$  [47]. Так как  $\delta \gg \lambda$ , то поведение  $R_s$  связано с разным распределением дефектов в слоях  $\lambda$  и  $\delta - \lambda$ . Полагая, что действие физически связанной воды стимулирует неоднородное распределение, при котором дефекты накапливаются в тонком поверхностном слое  $l < \lambda$ , тогда как в решетке молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  распределяются однородно в слое  $\delta$ , рост  $R_s$  при  $T < T_c$  можно объяснить увеличением  $\lambda$  при повышении числа дефектов, рост  $R_s$  при  $T > T_c$  обусловлен усилением рассеяния  $l$ -носителей на молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ , а понижение  $R_s$  — ослаблением рассеяния на дефектах в слое толщиной  $\delta - l$ .

Таким образом, действие физически адсорбированных на поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  диполей  $\text{H}_2\text{O}$  стимулирует подпороговое образование  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  дефектов Ва и Cu1, миграцию  $\text{O1} \leftrightarrow \text{O5}$  в промежуточных слоях, рекомбинацию более  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  кластеров вакансий при отсутствии дефектообразования в купратных слоях. При этом дефекты, по-видимому, скапливаются в тонком поверхностном слое кристаллитов. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , внедряясь в кристаллическую решетку, по-видимому, локализуются в междоузлиях, образуя координационные связи с атомным окружением.

Скопление anomalно высокого числа дефектов под действием физически адсорбированного полислоя воды в тонком поверхностном слое кристаллитов проявляется в изменении элементного состава поверхности и блокировании диффузионных переходов в объем. Зависимость состава поверхности от давления водного пара при постоянном времени адсорбции  $t = 120$  мин приведена на рис. 5. На рисунке видно, что концентрация атомов Ва и Си скачкообразно меняется при  $p > 17$  Торр, тогда как количество кислорода практически постоянно. Увеличение времени адсорбции от 30 до 120 мин

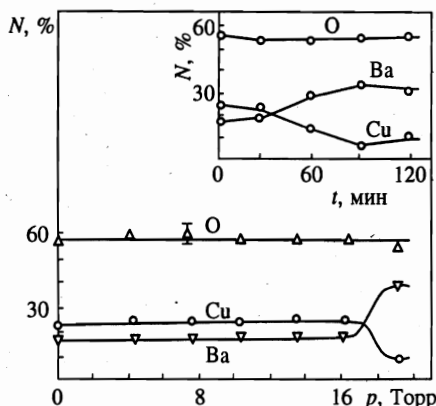


Рис. 5. Зависимости элементного состава поверхности от давления водяного пара при времени адсорбции 120 мин. На вставке — зависимости элементного состава от экспозиции при давлении 18.7 Торр

при постоянном давлении 18.7 Торр и адсорбции  $0.1 \leq a \leq 0.3$  ммоль/г приводит к плавному изменению концентрации Ва и Си при постоянном содержании О в поверхностном слое (вставка на рис. 5). Отметим, что число атомов иттрия в поверхностном слое также не менялось.

Таким образом, действие физически связанных на поверхности  $YBa_2Cu_3O_7$  молекул воды имеет пороговый характер — начинается при давлении  $p > 17$  Торр и характеризуется обогащением поверхностного слоя атомами бария, обеднением атомами меди при постоянном содержании кислорода и иттрия. Изменение числа атомов Ва и Си на поверхности указывает на то, что дефектами, образуемыми в объеме, являются междоузельные атомы и вакансии Ва и Си. Это хорошо согласуется с уменьшением  $c(a)$  и  $\lambda_f(a)$  при росте  $a$  до 1.1 ммоль/г (рис. 2 и 3а). Кроме того, двукратное изменение количества Ва и Си свидетельствует о вынужденной диффузии атомов под действием физически адсорбированной воды. Поле диффузии можно оценить по избыточной концентрации Ва  $\Delta n_d = n(a) - n(0) \simeq 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  при зарядовом состоянии Ва  $Z = 2+$ ,  $\epsilon = 4$  [48]:  $E = Ze\Delta n_d / \epsilon_0 \epsilon \simeq 4.5 \cdot 10^8 \text{ В/см}$ . Такая величина  $E$  возможна, если атомы Ва и Си мигрируют по кристаллу, захваченные полем слабозатухающих плазмонов.

Можно предположить, что изменение элементного состава обусловлено воздействием на поверхность кристаллов электрического поля  $E_\mu$ , создаваемого  $n$  адсорбированными молекулами  $H_2O$ :

$$E_\mu = \sum_{i=1}^n \frac{3R(\mu R) - R^2\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3}, \quad (14)$$

где  $\mu$  — дипольный момент. Однако пороговый характер и избирательность действия поля на катионы Ва, Си, Y, а именно, на диффузию Ва к поверхности, а Си — в объем при отсутствии действия на Y и кислород, в частности на O1, энергия выхода из узла которого значительно ниже, чем Ва и Си, маловероятны. При этом с ростом  $a$  по мере формирования полислоя воды на поверхности из-за увеличения  $\epsilon$  действие  $E_\mu$  ослабевает. Толщина физически связанного слоя воды увеличивается с ростом  $p$ , так как адсорбция [49] равна

$$a = \Gamma p / 62.4d(1 - \epsilon)\Gamma, \quad (15)$$

где  $\Gamma$  — постоянная Генри,  $d$  — удельный вес сорбента,  $\epsilon$  — пористость. Когда изменя-

ется элементный состав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , оценки  $h$  из выражения (5) для дисперсных образцов при  $0.2 < a < 0.6$  ммоль/г,  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 10.2 \text{ \AA}^2$  [50],  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$  дают  $40 < h < 100 \text{ \AA}$ . При таких  $h$  диэлектрическая проницаемость слоя воды составляет  $\epsilon \simeq 58\text{--}111$  [51], и  $E_\mu$  ослабевает в  $\epsilon$  раз. Кроме того, при адсорбции и переходе от монослоя к полислою понижается кулоновский барьер хемосорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Так, энергия взаимодействия атомов ВТСП сорта  $\alpha$  с зарядовым состоянием  $q_\alpha^0$  с атомами молекул  $\text{H}_2\text{O}$

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{i,\alpha} q_\alpha^0 V_\alpha^i, \quad (16)$$

где

$$V_\alpha^i = \sum_{j,\beta} \frac{q_\beta^j}{|\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta}|}$$

— электростатический потенциал, создаваемый  $j$  атомами  $\beta$ -молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $i$ -ом атоме, понижается по мере формирования полислоя на величину  $\epsilon$ , что может объяснить начало внедрения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическую решетку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  после образования полислоя с  $h > 40 \text{ \AA}$ . При этом такая толщина позволяет образование сольватационной шубы, достаточной для вырывания Ва в полислои, появления на поверхности кристаллитов возмущений  $\delta\rho_i$  и экранирующих колебаний  $h$ -носителей в объеме. Поэтому изменение элементного состава поверхности связано с объемными процессами подпорогового дефектообразования и миграции дефектов, стимулированными возмущениями  $\delta\rho_i$  под действием физически адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Можно предположить, что дефекты, захваченные полями бездиссипативно движущихся коллективных возбуждений  $h$ -носителей, мигрируют по кристаллу к местам их рассеяния, в частности к межзерненным границам, поверхности, где атомы Ва накапливаются, а атомы Си захватываются в объем. При этом часть дефектов участвует в реакциях ассоциации или диссоциации, в том числе с кластерами вакансий.

Скопление высокой концентрации дефектов в поверхностном слое и на границах кристаллитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  блокирует диффузионные переходы атомов никеля в объем и на поверхности. Так, в исходных образцах диффузия характеризуется поверхностной составляющей

$$D_s = 3.16 \cdot 10^{-10} \exp(-0.17/kT) \quad (17)$$

в интервале температур  $200\text{--}412^\circ\text{C}$  [31] и объемной

$$D_v = 1.0 \cdot 10^{-2} \exp(-1.3/kT) \quad (18)$$

в интервале  $412\text{--}500^\circ\text{C}$  (рис. 6). Выдержка образцов в парах воды в течение 120 мин приводит к подавлению объемной составляющей  $D_v$  и стимуляции поверхностной, медленная  $D_s^s$  и быстрая  $D_s^r$  компоненты (в  $\text{см}^2/\text{с}$ ) которой описываются выражениями

$$D_{s1}^s = 3.2 \cdot 10^{-9} \exp(-0.27/kT), \quad D_{s1}^r = 2.5 \cdot 10^{-6} \exp(-0.37/kT) \quad (19)$$

(кривые 1, 1' на рис. 6). Увеличение времени пребывания  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в парах воды до 360 мин приводит к уменьшению предэкспоненциального множителя  $D_s^r$  и увеличению множителя  $D_s^s$ , не меняя энергии активации обеих компонент:

$$D_{s2}^s = 6.3 \cdot 10^{-9} \exp(-0.28/kT), \quad D_{s2}^r = 6.3 \cdot 10^{-6} \exp(-0.37/kT) \quad (20)$$

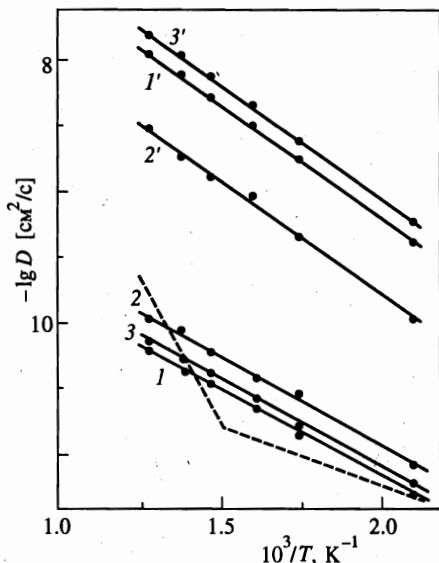


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента диффузии атомов Ni до (штриховая линия) и после адсорбции молекул воды в течение 120 мин (1, 1'), 360 мин (2, 2'), 360 мин и последующего нагрева до 400°С (3, 3')

(кривые 2, 2' на рис. 6).

Нагрев со скоростью 5°С/мин до 400°С образцов, выдержанных 360 мин в парах воды, удаляет молекулы H<sub>2</sub>O из кристаллической решетки [52], практически восстанавливая обе компоненты:

$$D_{s3}^s = 4.0 \cdot 10^{-9} \exp(-0.27/kT), \quad D_{s3}^r = 3.6 \cdot 10^{-6} \exp(-0.37/kT) \quad (21)$$

(кривые 3, 3' на рис. 6). При этом нагрев не восстанавливает составляющие  $D_s$  и  $D_v$  исходных образцов.

Следует отметить, что при снятии слоев определялись диффузионные профили в объеме образцов, тогда как в исследованных плотных керамиках со слоем адсорбированной воды контактировали зерна, расположенные преимущественно на поверхности образца. Однако диффузионные переходы блокируются в кристаллах, расположенных в объеме керамики и не контактирующих со слоем воды. Скопление дефектов на поверхности кристаллитов, расположенных в объеме, возможно при стимуляции коллективного движения  $h$ -носителей возмущениями зарядовой плотности на межзеренных границах, созданных бездиссипативно движущимися акустическими плазмонами, возбужденными в кристаллитах, находящихся на поверхности образца.

Таким образом, действие физически связанной воды подавляет объемную диффузию атомов Ni и стимулирует две компоненты поверхностной диффузии  $D_s^s$  и  $D_s^r$ . Внедрение молекул воды в кристаллическую решетку при хемосорбции противоположно действует на предэкспоненциальные множители  $D_s^s$  и  $D_s^r$ , не меняя энергии активации. Отжиг молекул H<sub>2</sub>O восстанавливает обе компоненты.

Блокирование объемных диффузионных переходов атомов Ni может свидетельствовать о скоплении большого числа междоузельных атомов в поверхностной области. Занятие атомами междоузлий увеличивает фактор  $q = m_d/M$ , где  $m_d$  — число занятых междоузлий,  $M$  — общее количество междоузлий, и при  $q \rightarrow 1$  выражение для коэф-

фициента диффузии [53] имеет вид

$$D_{s,v} = (1 - q)D_0 \exp(-E/kT), \quad D_v \rightarrow 0, \quad (22)$$

т. е. объемные переходы блокируются и диффузия подавляется. Наряду с этим междоузельные атомы стимулируют диффузионные переходы по разным неэквивалентным междоузлиям в поверхностном слое, что приводит к быстрой и медленной компонентам  $D_s$  с близкими энергиями активации.

Внедрение молекул воды в междоузлия решетки без изменений параметров решетки и электронной плотности не влияет на энергию активации  $D_s^s$  и  $D_s^r$ . Однако при локализации в неэквивалентных междоузлиях молекулы  $H_2O$  могут как увеличивать, так и уменьшать потенциальную энергию атомов никеля в разных междоузлиях, например  $u_O$  и  $u_T$ . В частном случае диффузии по двум типам междоузлий [53]

$$D = \alpha l^2 \omega \frac{\lambda + q\mu - K}{q\mu^2} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (23)$$

где  $\alpha$  — геометрический множитель,  $l$  — длина перескока,  $\omega$  — частота колебаний атома в междоузлии,  $\mu = 1 - \varepsilon$ ,  $K = \sqrt{(\lambda + 3q\mu)^2 - 12q\mu}$ ,  $\lambda = 1 + 2\varepsilon$ ,  $\varepsilon = \exp[(u_O - u_T)/kT]$ , противоположное поведение  $D_s^s$  и  $D_s^r$  с ростом  $q$  при внедрении молекул  $H_2O$  в междоузлия и постоянным значением  $\Delta$  можно объяснить увеличением или уменьшением разности  $u_O - u_T$ .

В случае диффузионных переходов из узла в междоузлие, когда [54]

$$D = \frac{1}{6} l^2 (g\tau_g\tau_z)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (24)$$

где  $g$  — число вакантных узлов,  $\tau_g$ ,  $\tau_z$  — время пребывания в узле и междоузлии, поведение  $D_s^s$  и  $D_s^r$  при внедрении молекул  $H_2O$  в решетку можно связать с уменьшением  $g$  при противоположных изменениях  $\tau_g$  и  $\tau_z$ .

Следует отметить, что поведение  $D_{s2}^s$  и  $D_{s2}^r$  после нагрева свидетельствует о разном типе междоузельных дефектов, блокирующих диффузионные переходы. Восстановление  $D_s^s$  и  $D_s^r$  связано с удалением молекул  $H_2O$ , внедренных в междоузлия при хемосорбции, тогда как необратимое блокирование объемной диффузии  $D_v$  обусловлено отсутствием влияния нагрева на междоузельные дефекты, в частности на атомы Ва, скапливающиеся в поверхностном слое под действием физически адсорбированных молекул воды.

Таким образом, блокировка диффузионных переходов атомов Ni показывает, что под действием физически адсорбированных молекул  $H_2O$  поверхностный слой кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_7$  обогащается большим числом междоузельных атомов. При этом эффект блокировки может свидетельствовать о стимуляции адсорбированными молекулами миграции и массопереносе дефектов в объеме кристаллов.

Резюмируя, можно сделать вывод, что адсорбированные на поверхности  $YBa_2Cu_3O_7$  молекулы  $H_2O$  стимулируют подпороговое образование anomalно высокой (порядка количества свободных носителей) концентрации дефектов в промежуточных слоях (вакансии и междоузельные атомы Ва, Cu1), переходы  $O1 \leftrightarrow O5$ , миграцию и реакции преобразования дефектов в объеме кристаллов, накопление дефектов, по-видимому, в тонком слое у поверхности и у межкристаллитных границ.



При этом подпороговое дефектообразование, количество и тип дефектов свидетельствуют о наличии подсистемы сильнолокализованных дырок, которые находятся в зоне  $Z_2$ , о низкоэнергетическом возбуждении и коллективном характере движения дырок, низкочастотном ( $\sim \omega_D$ ) и бездиссипативном перемещении носителей по кристаллу. Подпороговое дефектообразование, по-видимому, происходит за счет кулоновского выталкивания катионов Ва, Cu1 в междоузлия движущимися дырками, преимущественно локализованными на атомах кислорода,  $p$ -орбитали которых дают основной вклад в гибридизацию  $pd$ -орбиталей зоны, и за счет миграции междоузельных дефектов в поле коллективных возбуждений к границам и поверхности кристаллов, где они скапливаются, возможно, при рассеянии акустических плазмонов. Переходы кислорода из позиций O1 в O5 и наоборот и их случайный характер, вероятно, обусловлены взаимным отталкиванием дырок на соседних атомах.

В заключение автор выражает признательность В. Т. Адонкину, Г. Н. Кашину, И. Б. Кевдиной, В. С. Мельникову, Д. В. Морозовской, В. М. Пашкову и Г. М. Шляпиной за помощь при измерениях и полезные обсуждения.

## Литература

1. J. Ruvalds, Phys. Rev. B **35**, 8869 (1987).
2. A. Griffin and J. Pinder, Phys. Rev. B **39**, 11503 (1989).
3. V. Z. Kresin, Phys. Rev. B **35**, 8716 (1987).
4. J. Ashkenazi, C. J. Kuper, and P. Tyk, Sol. St. Gommun. **63**, 1145 (1987).
5. Э. А. Пашицкий, ФНТ **21**, 995 (1995).
6. Э. А. Пашицкий, ФНТ **21**, 1092 (1995).
7. М. М. Клиnger, Ч. В. Лушик, Т. В. Машовец и др., УФН **147**, 521 (1985).
8. H. Krakauer and W. P. Pickett, Phys. Rev. B **37**, 7252 (1987).
9. A. J. Freeman and J. Yu, Helvetica Phys. Acta **61**, 401 (1988).
10. M. Hirao, T. Uda, and Y. Murayama, Physica C **195**, 230 (1992).
11. Rong Liu, B. W. Veal, A. P. Paulino et al., Phys. Rev. B **45**, 5614 (1992).
12. Ю. А. Изюмов, Н. М. Плакида, Ю. Н. Скрыбин, УФН **153**, 621 (1989).
13. В. А. Арбузов, О. М. Бакунин, В. Б. Выходец и др., СФХТ **4**, 2410 (1991).
14. В. И. Нефедов, А. Н. Соколов, М. А. Тызиков и др., Поверхность № 9, 22 (1989).
15. В. М. Нефедов, А. Н. Соколов, ЖНХ **36**, 2723 (1989).
16. Е. А. Еремина, Н. Н. Олейников, В. И. Нефедов, А. Н. Соколов, ЖВХО **34**, 528 (1989).
17. М. В. Пуляева, Н. С. Гранова, Ю. Н. Велихов, В. В. Усенкова, Препринт ИМК-92-13, Харьков (1992).
18. A. Barkatt, H. Hujaji, R. W. Vasantha et al., MRS Bulletin, September, 45 (1993).
19. М. У. Каланов, М. Каримов, М. С. Пайзулаханов и др., Узб. физ. журн. № 2, 56 (1993).
20. S. Wen, X. Song, and J. Feng, Mat. Lett. **6**, 385 (1988).
21. В. М. Горелов, V. V. Dyakin, G. N. Kashin et al., J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. **70**, 161 (1994).
22. P. Turelici, A. L. Wach, R. K. Welzler et al., J. Phys.: Condens. Matter **2**, 1635 (1990).
23. V. G. Bar'yakhtar, A. K. Zalko-Titarenko, V. S. Melnikov et al., Int. J. of Mod. Phys. B **1**, 1259 (1988).
24. K. Ikeda, M. Nagata, M. Ishika et al., Jap. J. Appl. Phys. **27**, L202 (1988).
25. А. К. Жалко-Титаренко, В. С. Михаленков, А. Е. Морозовский и др., СФХТ **3**, 948 (1990).
26. В. Н. Лысенко, В. Т. Адонкин, В. В. Дякин и др., СФХТ **5**, 344 (1992).

27. D. C. Connors and R. N. West, Phys. Rev. Lett. A **30**, 24 (1969).
28. А. Г. Мержанов, А. В. Макаров, Г. В. Романов и др., Письма в ЖТФ **15**, 4 (1989).
29. Y. Gao, T. J. Wagener, J. H. Weaver et al., Phys. Rev. B **36**, 3971 (1987).
30. Б. И. Болтакс, *Диффузия в полупроводниках*, Физматгиз, Москва (1961), с. 167.
31. П. П. Горбик, В. В. Дякин, В. В. Заитов и др., СФХТ **3**, 1654 (1990).
32. T. Marimoto and T. Ywaki, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **83**, 943 (1987).
33. Г. Н. Зацепина, *Физические свойства и структура воды*, Изд.-во МГУ, Москва (1987).
34. R. C. Baezod, Phys. Rev. B **42**, 56 (1990).
35. Н. Н. Дегтяренко, В. Ф. Елесин, В. Л. Мельников, СФХТ **3**, 2516 (1990).
36. В. В. Кирсанов, Н. Н. Мусин, Е. И. Шамарина, СФХТ **7**, 427 (1994).
37. P. A. Sterne, J. H. Kaiser, J. C. O'Brien, and R. N. Howell, Mat. Sci. Forum **105-110**, 469 (1992).
38. E. Boronski and R. N. Nieminen, Phys. Rev. B **34**, 3820 (1986).
39. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. Д. М. Гинзберга, Мир, Москва (1990).
40. R. C. Baezod, Phys. Rev. B **38**, 16, 11304 (1988).
41. V. T. Adonkin, B. M. Gorelov, D. V. Morozovska, and V. M. Ogenko, Colloids and Surfaces A **101**, 233 (1995).
42. П. А. Буленков, Ю. В. Жердев, В. В. Палин и др., Хим. физика № 1, 126 (1983).
43. W. Swiatkowski, Acta universitatis, *Matematyka, Fizyka, Astronomia* № 39, 3 (1982).
44. V. T. Adonkin, V. V. Dyakin, V. M. Ogenko, and A. A. Chuiko, React. Kinet. Catal. Lett. **50**, 227 (1993).
45. В. Т. Адонкин, Б. В. Алексеенко, А. П. Галушка и др., ФТТ **35**, 1427 (1993).
46. N. H. Tesc, M. B. Salamon, I. Datta et al., Phys. Rev. B **45**, 5628 (1992).
47. J. Buan, B. P. Stoikovic, N. Israeloff et al., Phys. Rev. B **54**, 7462 (1996).
48. А. Г. Грачев, СФХТ **3**, 2516 (1990).
49. Д. П. Тимофеев, *Кинетика адсорбции*, Изд. АН СССР, Москва (1962).
50. R. N. Meals and F. M. Lemis, *Silicones*, Reihold Publ. Corp., New York (1963).
51. *Адсорбция в микропорах*, под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинской, Наука, Москва (1983).
52. П. П. Горбик, Б. М. Горелов, В. В. Дякин и др., УФЖ **38**, 84 (1993).
53. А. А. Смирнов, *Теория диффузии в сплавах внедрения*, Наукова Думка, Киев (1982).
54. В. Зайт, *Диффузия в металлах*, Иностран. лит., Москва (1958).