

УДК 538.945

©1993

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОГО ОБМЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХПРОВОДНИКОВ 1–2–3 В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 78–300 К

А.Г.Липсон, Д.М.Саков, Е.И.Саунин, В.В.Громов

Методами термостимулированной экзонемиссии заряженных частиц, термодеполяризации, ЭПР и температурных зависимостей электропроводности исследованы электрофизические процессы, протекающие на поверхности механически и радиационно возбужденных сверхпроводящих керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в интервале температур 78–300 К. Обнаружены особенности, свидетельствующие о наличии квазисегнетоэлектрических переходов в 1–2–3, а также о протекании в приповерхностном слое медь-кислородной подсистемы зарядовой перестройки, предшествующей установлению сверхпроводящего состояния и сопровождающейся образованием и распадом электронно-дырочных центров.

В наших предыдущих работах [1,2] исследованы электрофизические процессы, протекающие в приповерхностном слое керамик 1–2–3 при механическом и радиационном возбуждении в интервале температур 300–623 К. Это позволило предложить непротиворечивую модель поверхностных электронных центров в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, стабильных при $T > 300$ К, отражающих изменение содержания кислорода и зарядовое состояние ионов меди в аксиальных медь-кислородных цепочках [1].

Вместе с тем к настоящему времени появилось значительное количество работ, посвященных исследованию изменений электронно-дырочной подсистемы ВТСП-керамик при переходе их в сверхпроводящее (СП) состояние. Это обусловлено тем, что изучение электронных процессов в ВТСП при температурах, близких к СП переходу, может дать значительно больше информации о природе ВТСП, чем исследования при высоких температурах, поскольку именно в окрестностях T_c создаются условия для образования куперовских пар. В частности, при изучении рентгеновских K -спектров поглощения в образцах керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ показано, что переход в СП состояние эквивалентен установлению режима динамической поляризации решетки [3]. Этот процесс, судя по всему, должен приводить к спариванию дырок в аксиальных медь-кислородных цепочках перовскитоподобных ВТСП по экситонному механизму [3,4]. Действительно, исследование аннигиляции позитронов в окрестностях T_c (для 1–2–3) также обнаруживает значительные аномалии [5], связанные с наличием зарядовых флуктуаций при переходе медь-кислородной подрешетки в СП состояние.

Кроме того, оказалось, что перовскитоподобные ВТСП, в частности 1–2–3, обладают пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами в окрест-

ностях T_c [6-8], обусловленными наличием спонтанной макроскопической поляризации образцов ВТСП при фазовом переходе в СП состояние [9]. Существенно, что осмысление механизма зарядовой перестройки при установлении СП состояния не требует того, чтобы сами электрофизические процессы в приповерхностном слое, в частности ТСЭ, инициировались непосредственно в сверхпроводящей матрице. Если даже они протекают на диэлектрических границах зерен ВТСП, то и в этом случае будут отражать электронно-дырочный обмен, происходящий в сверхпроводнике (за счет Оже-процессов в ТСЭ, электростатической индукции в ТСД и т.п.).

В настоящей работе с целью изучения перестройки зарядовой подсистемы, предшествующей образованию куперовских пар в приповерхностном слое 1-2-3, а также поиска дополнительных подтверждений экситонного механизма ВТСП проведено исследование электрофизических процессов, протекающих в ВТСП в интервале температур 77-300 К с помощью комплекса методов, включающего в себя термостимулированную экзоэмиссию заряженных частиц (ТСЭ), термостимулированную поляризацию (ТСД), температурные зависимости электропроводности и ЭПР.

1. Экспериментальные методы

Исследования возбужденного приповерхностного слоя 1-2-3 с помощью метода ТСЭ в низкотемпературной области, в том числе в окрестностях T_c , представляют значительный интерес, поскольку ТСЭ является весьма чувствительным методом регистрации фазовых переходов в твердых телах с электронно-дырочными дефектами и необходимым инструментом исследования поверхностных центров захвата (активных центров). Поскольку ТСЭ носит активационный характер, можно предположить, что наличие максимумов ТСЭ отражает природу установления СП состояния и обусловлено переходом в электронно-дырочной подсистеме ВТСП в процессе зарядовой перестройки. Таким образом, наличие ТСЭ в окрестностях T_c могло бы явиться дополнительным подтверждением реализации экситонного механизма ВТСП [9].

С этой целью нами была проведена серия экспериментов по изучению ТСЭ заряженных частиц с возбужденной поверхности $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ керамик в вакууме 10^{-8} Торр. Нагрев образцов от температуры 78 К осуществлялся в линейном режиме со скоростью 0.1 К/с с помощью специального медного криостата при выдувании жидкого азота. Возбуждение образцов проводилось путем раскалывания их в вакууме либо путем γ -облучения в вакууме (доза 10^6 рад, ^{60}Co -источник) при комнатной температуре. В некоторых случаях в качестве метода возбуждения использовали обработку поверхности ВТСП в высокочастотном коронном разряде на воздухе. После возбуждения образцы подвергались замораживанию со средней скоростью ~ 0.6 К/с. Детектором электронов и заряженных частиц служил канальный электронный умножитель ВЭУ-6, перед входом которого на расстоянии 5 мм от поверхности образца устанавливалась сетка-анализатор, позволяющая варьировать на ней напряжение смещения (тянущее или запирающее) обоих знаков в интервале 0-4 кВ. Для «консервации» на поверхности образца зарядов одного знака потенциал на сетке при охлаждении был противоположен знаку потенциала, используемого при нагреве.

С целью наблюдения макроскопической спонтанной поляризации решетки образцов ВТСП и сопоставления температурных максимумов ее тока с максимумами ТСЭ использовали метод ТСД [9]. Поскольку в своем классическом виде метод ТСД применим только для исследования относительно медленных изменений заряда [10], в данной работе использовали подход [11], позволяющий проводить измерения на проводящих образцах (в том числе ВТСП) в режиме регистрации спонтанных флуктуаций электрического заряда. С этой целью (для блокировки утечки заряда на постоянном токе) между поверхностью образца ВТСП и электродом размещалась тонкая ($h \sim 1$ мкм) диэлектрическая пленка (сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом), наносимая непосредственно на электрод из раствора [8]. Наличие слоя диэлектрика позволяло отслеживать изменения электрического поля, происходящие на поверхности образца. Более подробно схема метода ТСД и подготовка его для работы с ВТСП описаны в работе [9]. Эксперименты по ТСД, так же как и эксперименты по ТСЭ, проводились в вакууме с использованием режимов нагрева и охлаждения, описанных выше.

В качестве контрольных образцов в экспериментах по ТСЭ и ТСД использовали образцы керамики, отожженные в вакууме при $T = 700$ К в течение 2 ч и несверхпроводящие при $T > 77$ К.

Исследование изменений концентрации и кислородного окружения ионов Cu^{2+} проводилось с помощью метода ЭПР в интервале температур 120–300 К. Использовали радиоспектрометр SE/X-2445 «Radiopan», снабженный температурной приставкой на частоте 9.3 ГГц. Точность установки и поддержания температуры составила ± 1 К. Для повышения точности измерений интенсивности сигнала Cu^{2+} и учета изменений добротности, обусловленных изменениями электропроводности образцов, использовали внутренний стандарт. Исследовали образцы ВТСП, растертые в порошок, не облученные дозой 1 Мрад в вакууме. В работе использованы образцы рентгеноодноразовой керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 0.1$, $T_c \approx 92$ К, ширина перехода $\Delta T = 2$ К), синтезированные по стандартной методике с использованием процедуры горячего прессования при давлении ≈ 5 кбар, т.е. текстурированные. Диаметр исследуемых образцов $d = 8.5$ мм, толщина 1 мм, плотность $\rho = 6.0$ г/см³.

Для определения текстуры, а также с целью исследования влияния механических воздействий и термоциклирования на кристаллическую решетку образцов проводились рентгенографические исследования на дифрактометре ДРОН-3 (λ_{Cu} , скорость сканирования 0.5 град/мин) 1) прессованных таблеток 1–2–3; 2) таблеток, растертых в порошок; 3) таблеток 1–2–3, подвергнутых многократному термоциклированию в интервале температур 78–300 К.

Измерение резистивных характеристик образцов ВТСП осуществляли четырехзондовым методом с использованием индиевых омических контактов.

2. Экспериментальные результаты

Эксперименты по ТСЭ показали, что на контрольных (несверхпроводящих) невозбужденных образцах ВТСП, а также на образцах, обработанных высокочастотным коронным разрядом, отсутствуют пики ТСЭ в

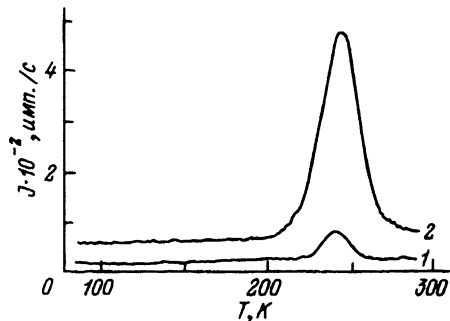


Рис. 1. Спектры ТСЭ (отрицательно заряженная компонента) невозбужденных образцов ВТСП.

1 — обработанных высокочастотным коронным разрядом, 2 — при нагреве в интервале температуры 80–300 К.

интервале температур 78–220 К (рис. 1). В этом случае в спектре регистрируется лишь один пик ($T_m = 250$ К), интенсивность которого сильно возрастает при обработке в коронном разряде (рис. 1, кривая 2). В спектрах возбужденных образцов ВТСП (рис. 2, 3) наблюдаются 4 максимума (в том числе пик в окрестностях T_c). При этом регистрируются как отрицательно (рис. 2, кривые 1, 2), так и положительно заряженные (рис. 3, кривые 1, 2) компоненты ТСЭ. Вытягивание положительно заряженных частиц с поверхности ВТСП-образцов начинается при напряжении на управляющей сетке выше порогового ($U_p \leq -2$ кВ), что дает основание предположить возможность полевой десорбции ионов решетки, в том числе Cu^{2+} и O^+ [12]. Эмиссия отрицательной компоненты имеет место уже при $U_p \geq +200$ В, поэтому можно предположить, что в ее составе преобладают электроны.

Как видно из рис. 2, 3, скол и облучение ВТСП-образцов, с точки зрения возбуждения электронной подсистемы поверхности, являются близкими друг к другу вследствие аналогии спектров ТСЭ. Однако обращают на себя внимание гораздо более высокая интенсивность спектра положительной компоненты и меньшая интенсивность отрицательной компоненты по отношению к спектру γ -облученных образцов в сравнении со

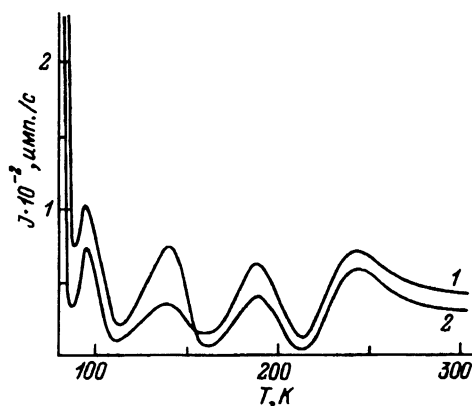


Рис. 2. Спектры ТСЭ (отрицательная компонента) для образцов 1–2–3, возбужденных сколом (1), гамма-облучением (2), при нагреве в интервале температур 80–300 К.

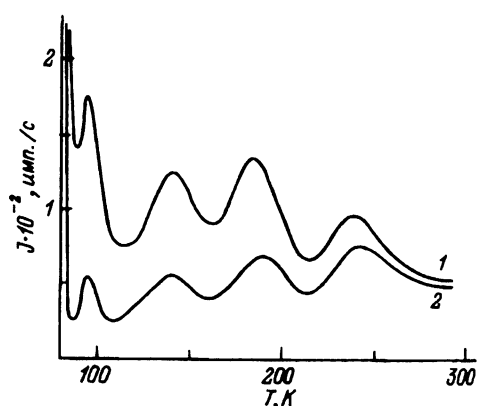


Рис. 3. Спектры ТСЭ (положительная компонента) для образцов 1–2–3, возбужденных сколом (1), гамма-облучением (2), при нагреве в интервале температур 80–300 К.

сколом. Это может быть связано, с одной стороны, с большой «разрыхленностью» решетки в случае скола, облегчающей возможность полевой десорбции положительных ионов с поверхности ВТСП [12], а с другой стороны, с меньшей плотностью локализованных электронных состояний (F-центров), которая, по-видимому, гораздо выше для γ -облученных образцов.

Характерной особенностью ТСЭ для ВТСП является отсутствие эмиссии заряженных частиц в повторном цикле охлаждение-нагрев. Это свидетельствует о поверхностном характере центров ТСЭ в ВТСП и указывает на их полную дезактивацию в поверхностном слое уже в одном цикле охлаждение-нагрев. Энергии активации пиков ТСЭ I-IV, определенные по методу Гарлика-Гибсона [13], составляют соответственно (эВ): $E_I = 0.20 \pm 0.03$, $E_{II} = 0.32 \pm 0.03$, $E_{III} = 0.41 \pm 0.03$, $E_{IV} = 0.71 \pm 0.04$. Отметим, что полученные значения E хорошо описываются соотношением $E = 25KT_m$. Это свидетельствует об отсутствии процессов перезахвата электронов на промежуточные уровни в процессе ТСЭ [14], т.е. дает основания полагать элементарность кинетики электронных реакций, ведущих к эмиссии электронов и ионов. Сравнение с данными по термостимулированной люминесценции (ТСЛ) образцов 1-2-3, возбужденных γ -излучением [15,16], приводит к удовлетворительному согласию для температурных положений максимумов и энергий активации пиков I-III. Наличие данного совпадения в свою очередь указывает на единство элементарных процессов, лежащих в основе ТСЭ и ТСЛ. Существенным в спектрах ТСЭ является наличие спадающего фронта в интервале температур 78-85 К (рис. 2, 3). Наличие этого фронта может быть обусловлено существованием на поверхности ВТСП-образцов фазы с более низкой T_c , которая находится за пределами наших измерений ($T_c < 77$ К) [16].

Использование лишь одного метода исследования поверхности ВТСП-керамик (ТСЭ) в отсутствие другой информации затрудняет истолкование процессов электронно-дырочного обмена и делает невозможным идентификацию центров, соответствующих пикам I-IV. С целью сопоставления спектров ТСЭ с температурными положениями токов спонтанной поляризации образцов 1-2-3 и обнаружения фазовых переходов, а также приведения их в соответствие с общей картиной электрофизических процессов на поверхности ВТСП использовался метод ТСД. Эксперименты показали, что контрольные (несверхпроводящие) образцы не генерируют токов ТСД. Это означает, что у несверхпроводящих образцов 1-2-3 отсутствует начальная макроскопическая поляризация (так же как и ТСЭ). В то же время на ВТСП-образцах 1-2-3 наблюдается собственный спектр ТСД, свидетельствующий о наличии у них спонтанной поляризации.

На рис. 4 представлены спектры ТСД текстурированных образцов 1-2-3, не подвергавшихся дополнительным внешним воздействиям. В спектре ТСД присутствуют два четко выраженных пика противоположной полярности $T_{mI} \approx T_c = 91$ и $T_{mII} = 185$ К, а также размытый пик малой интенсивности, лежащий в интервале температур 130-160 К. При этом спектр ТСД является обратимым по отношению к циклу охлаждение-нагрев (т.е. меняет знак). Пик I имеет ширину $\Delta T_I = 2$ К, соответствующую ширине сверхпроводящего перехода (рис. 3, вставка). Интегральный заряд пика I $Q_I = 1.1 \cdot 10^{-13}$ Кл, а его энергия активации $E_I = 0.83 \pm 0.06$ эВ. Аналогичные параметры пика II следующие: $\Delta T_{II} = 10$ К, $Q_{II} = 1.0 \cdot 10^{-12}$ Кл, $E_{II} = 1.0 \pm 0.1$ эВ.

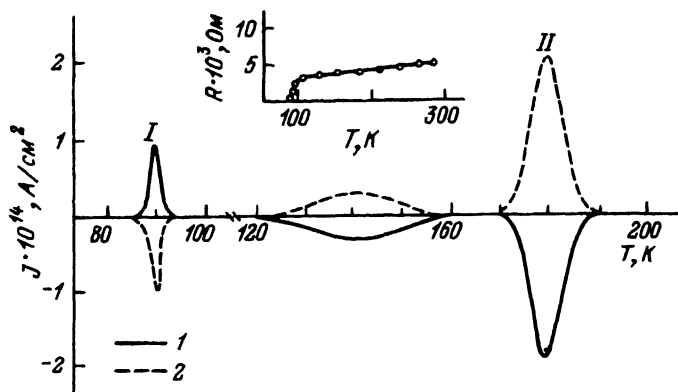


Рис. 4. Спектр ТСД текстурированных образцов 1-2-3: нагрев (1), охлаждение (2).

На вставке — температурная зависимость электросопротивления этих образцов. $T_c = 92$ К.

Следует отметить, что наиболее интенсивные и четко выраженные пики регистрируются на «свежих» образцах, ранее не подвергавшихся термоциклированию. Это указывает на определенную роль эффекта текстурирования керамики (т.е. на наличие у ВТСП-образцов частичной ориентации) как необходимого условия наблюдения в ней спонтанной поляризации, а возможно, и ТСЭ. В результате рентгенографического исследования, проведенного с целью проверки данного предположения, было установлено (см. таблицу), что прессованные образцы 1-2-3 являются сильно текстурированными. На это указывает систематическое завышение интенсивностей I_1 рефлексов типа $[00l]$ в 1.5-3 раза по сравнению с интенсивностями аналогичных рефлексов для порошкообразных образцов I_2 . В то же время на термоциклированных таблетках также наблюдается уменьшение интенсивностей рефлексов $[00l]$ (I_3) по сравнению со «свежими» образцами, менее ярко выраженное, чем в порошкообразных образцах (в 1.2-1.5 раза). Поскольку при многократном термоциклировании происходит снятие упругих напряжений, то в образцах будет происходить частичная потеря текстуры (разориентация зерен). В результате токи ТСД зарегистрировать становится невозможным из-за их взаимной компенсации при разориентации образца.

Данные $I, d(00l)$ для образцов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (1 — горячепрессованная керамика; 2 — порошок, полученный путем измельчения; 3 — керамика, многократно термоциклированная в диапазоне 78-300 К)

$d, \text{Å}$	$I_1, \text{отн.ед.}$	$I_2, \text{отн.ед.}$	$I_3, \text{отн.ед.}$	(00l)
11.780	2	3	3	001
5.860	9	6	7	002
3.896	37	17	24	003
2.922	4	2	2	004
2.337	72	25	37	005, 014
1.945	100	37	58	006, 020
1.669	14	4	7	007

В работе [9] было показано, что в образцах ВТСП с перовскитоподобной структурой изменение величины спонтанной поляризации P_s достигает в максимумах ТСД $P_s \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ Кл/см², что является типичным значением для величины спонтанной поляризации перовскитоподобных диэлектриков. Наличие таких значений поляризации приводит к возникновению на поверхности образцов, ориентированных вдоль оси C , мощных электрических полей 10^8 В/см [17]. Это обстоятельство наряду с хорошим совпадением температурных положений максимумов токов ТСЭ и ТСД дает основание полагать, что сильные электрические поля, возникающие на поверхности ВТСП (на границе СП и диэлектрических областей керамики — тонкие пленки между зернами), вносят решающий вклад в эмиссию электронов и особенно ионной компоненты, т.е. стимулируют полевую десорбцию ионов с поверхности ВТСП [17].

Для получения более полной информации об электронно-дырочном сверхобмене в медь-кислородной системе, которому соответствуют спектры ТСЭ и ТДС ВТСП-керамики, с помощью ЭПР исследовались изменения интенсивности и формы сигнала ионов Cu^{2+} . Известно, что сигнал ЭПР в керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ обусловлен локализованными моментами [18], а именно ионами Cu^{2+} , расположенными в базисной плоскости и находящимися в дефектном кислородном окружении. При этом наблюдаемая в экспериментах по ЭПР малая величина обменного интервала [19] указывает на слабый характер взаимодействия локализованных $3d$ -электронов с электронами проводимости. Наиболее вероятным местонахождением таких одиночных центров ЭПР в перовскитоподобных ВТСП-керамиках являются границы зерен и двойниковые границы с резко выраженным отсутствием стехиометрии по кислороду [20]. С другой стороны, наблюдаемые ширины линий поглощения, а также несоответствие закону Кюри температурных зависимостей их интенсивности указывает на одновременное образование кластеров ионов Cu^{2+} в базисной плоскости ВТСП-матрицы.

Поскольку в системе обменно-связанных ионов Cu^{2+} при развороте окружающих их кислородных октаэдров происходит модуляция обменных взаимодействий, то вышеописанные особенности сигнала ЭПР в ВТСП могут объясняться именно процессом кластерообразования. Таким образом, в керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ должны одновременно существовать два типа парамагнитных центров (ПМЦ) Cu^{2+} — одиночные и кластерные. При этом изменение интенсивности сигнала ЭПР в зависимости от температуры должно отражать изменение концентрации ПМЦ обоих типов, предшествующее установлению СП состояния, образование которых может быть стимулировано также радиационным или механическим воздействием на ВТСП.

Спектр ЭПР является характерным для ионов Cu^{2+} , находящихся в поле аксиальной симметрии [18]. Причем форма и положение сигнала для необлученных образцов несколько отличаются друг от друга. Для необлученных и облученных образцов $g_{\perp} = 2.05$, в то время как $g_{\parallel} = 2.19$ и 2.23 соответственно. Для облученных образцов сигнал шире и обладает более ярко выраженной симметрией в низких полях. Учитывая результаты [21], подобное поведение сигнала ЭПР можно интерпретиро-

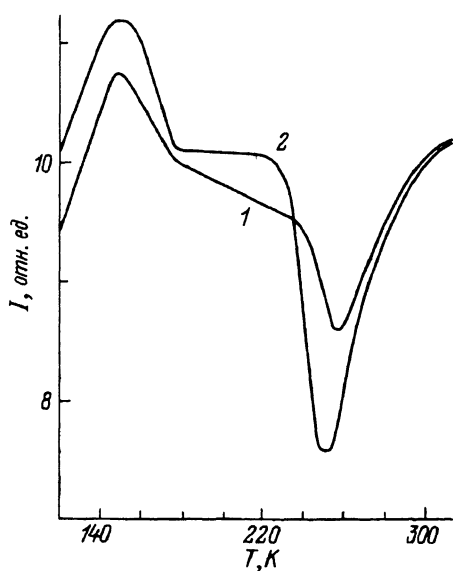


Рис. 5. Температурные зависимости изменения интенсивности сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} для необлученных (1) и облученных (2) порошкообразных образцов 1-2-3.

вать как увеличение вклада в суммарный сигнал поглощения ионов Cu^{2+} от примесных фаз (типа «зеленой» фазы), образующихся под действием γ -облучения.

Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР ионов представлена на рис. 5. Как видно из этого рисунка, и для необлученных (механически разрушенных) порошков 1-2-3 характерно наличие экстремумов на кривых $J(T)$ (рис. 4, 1, 2), совпадающих по температурным положениям с пиками II и IV ТСЭ и имеющих одинаковую с ними полуширину (рис. 2). Отметим, что в области температур 160-140 К происходит изменение формы сигнала ЭПР, что свидетельствует об изменении кислородного окружения ионов Cu^{2+} в базисных плоскостях Cu-O . Отсутствие заметного различия в температурном ходе изменения интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} для необлученных и облученных образцов 1-2-3 свидетельствует о том, что эти изменения соответствуют процессам, протекающим в сверхпроводящей матрице ВТСП, а не в примесных (диэлектрических) прослойках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

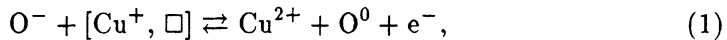
Таким образом, совокупность данных ТСЭ, ТСД, ЭПР указывает на наличие одних и тех же процессов перестройки, предшествующей установлению СП состояния или, другими словами, характеризует фазовые переходы, которым соответствуют образование и распад электронно-дырочных центров на поверхности керамики 1-2-3.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные физические причины наблюдаемых температурных зависимостей ТСЭ, ТСД и ЭПР. При понижении температуры образца ниже 300 К по достижении области, соответствующей пику IV ТСЭ (240-260), наблюдается уменьшение протяженности двойниковых границ на поверхности 1-2-3 [22]. Учитывая результаты работы [1], в которой была проведена идентификация электронных центров, распадающихся при $T = 400$ К на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, можно предполо-

жить, что в температурной области 220–260 К проявляются те же центры, представляющие собой комплексы ионов Cu^+ и Cu^{2+} , расположенные на поверхности ВТСП в плоскости $\text{Cu}1$ с прилегающими к ним кислородными вакансиями, стабилизированные полем упругих напряжений краевых дислокаций (двойниковых границ). Действительно, энергия активации ТСЭ для этих центров $E = 0.6$ эВ [1], как и для пика IV ТСЭ в данном случае. Кроме того, в температурном интервале 240–260 К наблюдается резкое снижение концентрации ионов Cu^{2+} , как и в области 400 К [1]. Поэтому механизм распада центров, соответствующих пику IV ТСЭ, следует рассматривать по аналогии с [1] с учетом [22], полагая, что распад центров инициируется уменьшением размеров двойниковых границ (т.е. потерей стабильности центров) при охлаждении.

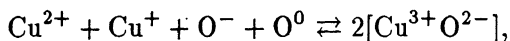
При достижении образцами в процессе охлаждения температуры 260 К отрицательные ионы кислорода O^- , располагающиеся в междоузлиях решетки 1–2–3 (вне базисных плоскостей Cu-O), начинают поступать на поверхность ВТСП за счет их высвобождения и транспортировки дислокациями при перестройке двойниковых границ. При этом O^- , вступая в реакцию с избытком ионов Cu^{2+} на поверхности образца (в том числе относящихся и к несверхпроводящей фазе), образуют и ионы Cu^+ , а также нейтральный кислород O^0 . Данный процесс отражается в уменьшении интенсивности сигнала ЭПР в области температур 270–240 К (рис. 5). Одновременно с достижением достаточной концентрации ионов Cu^+ при наличии большого числа вакансий кислорода (\square), образующихся в процессе возбуждения образцов, начинается распад центров $[\text{Cu}^+\square]$ по схеме

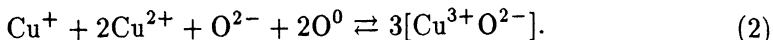
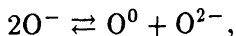


который приводит к нарастанию концентрации ионов Cu^{2+} (увеличение интенсивности сигнала ЭПР за счет образования ПМЦ одиночного и кластерного типов), а также сопровождается эмиссией электронов и положительных ионов по Оже-механизму, описанному в [1].

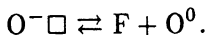
Интенсивность ТСЭ в реакции (1) можно увеличить путем введения в приповерхностный слой образцов ионов O^- извне, что и достигается экспериментально при обработке поверхности образцов в высокочастотном коронном разряде на воздухе (рис. 1, кривая 2). Наличие в спектре ТСЭ пика IV не требует того, чтобы образцы были обязательно сверхпроводящими, поэтому он наблюдается и у контрольных образцов (отожженных в вакууме при $T = 700$ К).

В ходе дальнейшего охлаждения образцов в области температур 220–160 К начинается взаимодействие избыточного кислорода в виде O^- и O^0 , находящегося вне аксиальных цепочек, с ионами меди Cu^+ и Cu^{2+} в базисных плоскостях. При этом происходит фазовый переход, связанный с перестройкой орторомбической фазы с пониженным содержанием кислорода ($x \sim 0.5$) в орторомбическую фазу сверхпроводящего состава ($x \sim 0.1$) путем встраивания кислорода O^0 и O^- в аксиальные медь-кислородные цепи [23]. В данном процессе превращения кислорода приводят к формированию биполярона дырочного типа O^{2-}

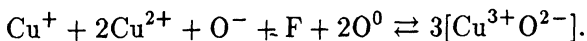
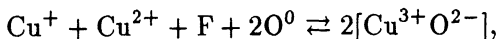




В результате продолжающейся в реакции (1) образования Cu^{2+} не происходит сильных изменений сигнала ЭПР (рис. 5). Вместе с тем в реакции (1) формируются также стабильные F-центры по схеме

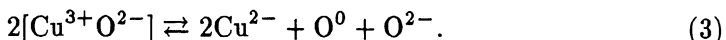


Учитывая их наличие в базисных плоскостях Cu-O, реакцию (2) можно записать в виде

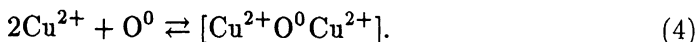


При встраивании кислорода в ориентированные аксиальные цепочки происходит изменение объема ячейки, сопровождающееся сокращением длины связей Cu1-O4, в результате чего наблюдается поляризация решетки, следствием которой является пироэлектрический эффект — пик ТСД с максимумом в районе 180 К (рис. 4). Кроме того, при образовании биполяронов O^{2-} резко увеличивается концентрация дырок в базисных плоскостях. Их рекомбинация с имеющимися в наличии F-центрами ($E = 3.65$ эВ [16]) приводит к Оже-процессу эмиссии электронов и положительных ионов с поверхности 1-2-3 (ТСЭ), которая дополнительно стимулируется сильным электрическим полем, возникающим при пироэлектрическом эффекте.

В процессе дальнейшего охлаждения образца в области температур 160–130 К происходит переупорядочивание ионов O^{2-} (относительно слабо связанных с решеткой) с образованием протяженных квазиметаллических кластеров [24,25]. Это означает, что некоторая слабосвязанная часть ионов O^{2-} выходит из аксиальных цепей, в результате чего, вероятно, имеет место преобразование центра с трехвалентной медью по схеме



Это приводит к росту интенсивности сигнала ЭПР с изменением его формы вследствие повышения концентрации ионов Cu^{2+} и (фактически образование кластеров Cu^{2+}) изменения их кислородного окружения в базисных плоскостях, что действительно имеет место в реакции (3) при уходе слабосвязанной части O^{2-} . Потеря слабосвязанной части O^{2-} соответствует переходу образца в режим локальных пар



При этом наблюдаются резкое снижение интенсивности сигнала ЭПР, слабо выраженный пик ТСД, а также ТСЭ, связанные с вновь происходящим изменением концентрации дырок, в результате формирования кластеров O^{2-} .

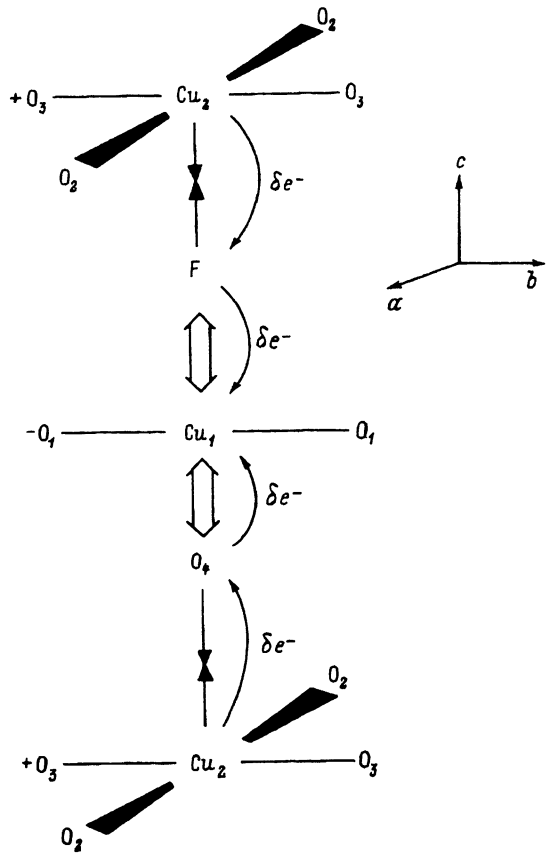
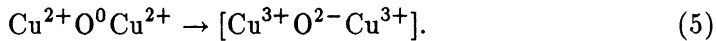


Рис. 6. Упрощенная схема динамических процессов в медь-кислородной подсистеме 1-2-3, протекающих при сверхпроводящем переходе.

После описанных выше превращений образец может перейти в сверхпроводящее состояние, что выражается следующей реакцией [26]:



Данная реакция указывает на переход от режима локальных пар к режиму БКШ и осуществляется путем передачи дырочной пары на ионы Cu^{2+} . Этот процесс в 1-2-3 протекает при температуре 90 К, что в свою очередь сопровождается установлением режима динамической поляризации, ведущего к образованию заряженными противоположными знаками плоскостей (рис. 6).

Установление режима БКШ при $T < T_c$, по-видимому, стимулируется «квазисегнетоэлектрическим» фазовым переходом (пик ТСД) при достижении СП состояния образца. Т.е. переход от режима локальных пар к режиму БКШ обусловлен по существу движением дырок (смещением электронной плотности δe^-) вдоль аксиальной медь-кислородной цепочки, в результате чего в процессе СП перехода генерируются куперовские пары. Сами источники локальных пар — образования типа $\text{Cu}^{2+} \text{O}^0 \text{Cu}^{2+}$ — при этом уже сформированы в базисных плоскостях (реакция (4)), в которых и происходит дрейф дырок (рис. 6).

Наибольший интерес, с точки зрения механизма ВТСП, представляет корреляция температурных положений максимумов интенсивности пиков

ТСЭ и ТСД, соответствующих сверхпроводящему фазовому переходу. Рассмотрим электрофизические процессы на СП переходе более подробно. Для этого воспользуемся схемой (3) установления режима динамической поляризации медь-кислородной подрешетки 1–2–3 при ее переходе в сверхпроводящее состояние (рис. 6). Как будет показано ниже, количественные оценки, полученные в экспериментах по ТСЭ и ТСД с учетом [3–8], дают возможность по крайней мере косвенного подтверждения экситонного механизма спаривания дырок.

Учитывая, что под действием скола или γ -облучения в аксиальной медь-кислородной цепочке образуются долгоживущие вакансии кислорода O_4 с термической глубиной 0.6–1.0 эВ, которые могут заполняться электронами с образованием F-центров (оптическая глубина $E = 3.65$ эВ [15,16]), можно в первом приближении представить механизм ТСЭ на сверхпроводящем переходе в ориентированных вдоль оси C цепях $Cu-O$ с электронными дефектами. При переходе медь-кислородной подсистемы ВТСП в режим динамической поляризации наблюдается смещение электронной плотности δe^- от Cu_2 в направлении Cu_1 вдоль оси C (рис. 6). Данный процесс является ничем иным, как движением дырки вдоль оси C . При этом в случае замещения мостикового кислорода O_4 F-центром будет происходить формирование автолокализованного экситона, энергия образования которого должна соответствовать энергии активации пика I ТСЭ, $E_I = 0.20$ эВ (рис. 2).

Поскольку пики I ТСЭ, как уже указывалось выше, соответствуют по температурному положению и энергии активации пику ТСД на СП переходе [15,16], который однозначно связывается с рекомбинацией дырок с F-центрами (энергия фотона $E = 3.65$ эВ), то можно предположить, что на СП переходе существует также и безызлучательный канал рекомбинации автолокализованных экситонов [27], приводящий к передаче энергии рекомбинации на близлежащий электрон или ион (в том числе и в диэлектрических прослойках ВТСП), который и покидает поверхность ВТСП (Оже-процесс) [28].

С другой стороны, процесс установления режима динамической поляризации отслеживается при наблюдении спонтанной макрополяризации образца (ТСД). При этом энергия активации ТСД на СП переходе отражает энергию образования и ориентации «диполей» (заряженных прослоек) за счет увеличения длины связей Cu_1-O_4 и сокращения связей Cu_2-O_4 (рис. 6). Для элементарного участка аксиальной медь-кислородной цепочки энергия активации ТСД будет примерно соответствовать четырем энергиям активации ТСЭ, т.е. четырем энергиям активации дрейфа дырки вдоль оси C между фиксированными позициями. Действительно, $E_{ТСД} = 0.83$ эВ, $4E_{ТСЭ} = 0.80$ эВ. В этом случае энергия активации ТСЭ (пик I) $E_I = 0.20$ эВ будет соответствовать также предсказанной в работе [29] энергии образования дырочной пары для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в рамках экситонного механизма сверхпроводимости (0.16–0.20 эВ), которая в свою очередь в 4–5 раз больше энергии сверхпроводящей щели в ВТСП [30].

Таким образом, на основании комплекса электрофизических методов исследования поверхности (ТСЭ, ТСД, ЭПР) изучены процессы зарядового обмена, образования и распада электронных центров, а также структурные фазовые переходы в ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ как в окрестностях T_c ,

так и в температурном интервале, предшествующем установлению сверхпроводимости.

Предложена возможная модель процессов, приводящих к формированию СП состояния в интервале температур 90–250 К, на основании которой проведены оценки, не противоречащие экситонному механизму ВТСП.

Авторы благодарны В.Б. Калинину за помощь в рентгеноструктурных исследованиях.

Список литературы

- [1] Липсон А.Г., Саков Д.М., Кузнецов В.А. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 341–349.
- [2] Липсон А.Г., Саков Д.М., Кузнецов В.А., Громов В.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2503–2505.
- [3] Conradson S.D., Raistrick J.D. // Science. 1989. V. 243. P. 1340–1343.
- [4] Yang Zhonging, Zhy Jie, Xu Yinghua // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 3. P. 843–845.
- [5] Zing Chen, Guanghou Wang, Mindkang Teng et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. P. 411–416.
- [6] Muller V., Hucho C., De Groot K. et al. // Sol. St. Commun. 1989. V. 72. N 10. P. 997–1001.
- [7] Kurtz S.K., Hardy J.R., Flocken J.E. // Ferroelectrics. 1988. V. 29. P. 87–91.
- [8] Michailovic D., Heeger A.J. // Sol. St. Commun. 1990. V. 75. N 4. P. 319–323.
- [9] Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 7. С. 402–406.
- [10] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. С. 496.
- [11] Wu C.H., Javurek W.J. // J. Phys. and Chem. of Sol. 1990. V. 51. N. 5. P. 349–353.
- [12] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Сюткин Н.Н. и др. // ЖТФ 1990. Т. 60. № 10. С. 159.
- [13] Huster E. // Naturwissenschaften. 1977. V. 64. P. 448–460.
- [14] Экзоэмиссия / Под ред. Кобозева. М.: Наука, 1962. С. 382.
- [15] Cooke D.W., Rempo H., Fisk Z. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 2287–2293.
- [16] Roth M., Halperin A., Katz S. // Sol. St. Commun. 1988. V. 67. N 2. P. 105–108.
- [17] Rosenmann G., Urbakh M. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 5. P. 1952–1954.
- [18] Алексеевский Н.Е., Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н. и др. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 4. С. 276–284.
- [19] Максимов О.Г., Дмитриев А.В., Золотухин А.В. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 8. С. 39–45.
- [20] Сулейманов Н.М., Друлис Х., Шенгелая А.Д., Ходзыньский Г. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 10. С. 1925–1928.
- [21] Zhou Z., Shields H., Williams R.T. et al. // Sol. St. Commun. 1990. V. 76. N 4. P. 517.
- [22] Гусаковская И.Г., Пирумова С.И., Автомян Л.О., Коваленко В.И. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 9. С. 177–182.
- [23] Кисиль О.И., Круглова А.Е., Кузнецов А.В., Протасов Е.М. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 3. С. 981–985.
- [24] Титова С.Г., Фотиев В.А., Пашенко А.В., Бурханов А.М. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 5. С. 1010–1014.
- [25] Начик В.Д., Поль-Вайль П.П., Энгерт Й., Кауфман Х.Й. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 8. С. 836–842.
- [26] Звездин А.К., Хомский Д.И. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 102–105.
- [27] Бичевин В.В., Клямбре Х. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 2. С. 177–179.
- [28] Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 15. С. 53–57.
- [29] Bardeen J., Ginsberg D.M., Salamon M.B. // Novel Superconductivity / Ed. S.A.Wolf and V.Z.Kresin. Plenum Press, New York–London, 1987. P. 333.
- [30] Plescenik A., Benacka S., Darula M. et al. // Sol. St. Commun. 1991. V. 78. N 9. P. 809–813.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
10 января 1993 г.
В окончательной редакции
11 мая 1993 г.