

05;12

Адсорбция молекул воды в иттрий-бариевых купратных сверхпроводниках

© Б.М. Горелов, Д.В. Морозовская, В.М. Пашков, В.А. Сидорчук

Институт химии поверхности АН Украины,
252022 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 18 мая 1999 г. В окончательной редакции 10 сентября 1999 г.)

Методами гравиметрии и термогравиметрического анализа исследована адсорбция молекул воды в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при комнатной температуре. Показано, что адсорбция воды разделяется на поверхностную и объемную, которая начинается после образования на поверхности физически связанного слоя воды толщиной не менее 65–100 Å. При объемной адсорбции молекулы H_2O диффундируют из полислоя в кристаллическую решетку, где образуют четыре связанных состояния с температурами десорбции ~ 208, 330, 370, 775°C и теплотами 38, 99, 72, 68 kJ/mol и локализуются преимущественно в междоузлиях промежуточных слоев. Локализация молекул в решетке не влияет на температуру сверхпроводящего перехода и сопротивление на постоянном токе, однако приводит к росту поверхностного сопротивления. Сопротивление на постоянном токе возрастает при образовании диэлектрических включений других фаз.

Введение

Известно [1–5], что при взаимодействии с водой высокотемпературные сверхпроводники деградируют. Дегра- дация зависит от активности атомов на поверхности кри- сталлов, границы раздела (сверхпроводник–жидкость, сверхпроводник–пар), плотности керамик, примесей в кристаллитах или среде. Так, в нормальных условиях монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и керамики плотностью, пре- вышающей 4.5 g/cm^3 , практически не взаимодействуют с парами воды, тогда как менее плотные образцы мо- гут разлагаться, причем присутствие углекислого газа и наличие примесей галогенов ускоряют деградацию. Этот процесс характеризуется быстрой и медленной стадиями [6] и ведет к уменьшению количества сверх- проводящей фазы.

Кроме того, молекулы воды внедряются в кристал- лическую решетку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ без разложения соедине- ния [7,8]. В решетке молекулы H_2O могут локализоваться более чем в 10 неэквивалентных междоузлиях, и при ярко выраженной слоистой структуре решетки с суще- ственно разными барьерами диффузии вдоль и поперек оси c распределение молекул может характеризоваться неоднородным заполнением междоузлий в каждом слое. При этом внедрение молекул H_2O в кристаллическую решетку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ может привести к повышению кри- тической температуры (T_c) [8], хотя влияние молекул, ло- кализованных в разных местах решетки, на поведение T_c , по-видимому, различно. При различной роли купратных и промежуточных слоев в механизме высокотемператур- ной сверхпроводимости преимущественное заполнение молекулами H_2O междоузлий в слоях CuO_2 или Ba-O и Cu1-O можно использовать для определения их роли в механизме сверхпроводимости.

Следует отметить, что деградация, внедрение и диф- фузия молекул H_2O в решетку протекают в процессе адсорбции после химического связывания молекул с

атомами на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и, вероятно, ха- рактеризуются разной скоростью, поскольку разложение определяется скоростью реактивной диффузии, а внедре- ние — скоростью диффузии в решетку. Исследование адсорбции воды позволяет определить условия начала внедрения и диффузии молекул в решетку, места лока- лизации, количество и эволюцию связанных состояний, их влияние на T_c и появление других фаз.

Целью настоящей работы было исследование адсорб- ции молекул воды в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, условий начала вне- дрения молекул в кристаллическую решетку, кинетики и места локализации связанных состояний молекул в решетке, их влияния на критическую температуру и сопротивления. Для этого изучалась поверхностная и объемная адсорбция молекул H_2O при разных давлениях и постоянной температуре в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, а также соеди- нениях CuO , Y_2O_3 , BaO_2 и BaO , которые использо- вались для моделирования взаимодействия молекул H_2O с атомами сверхпроводника. Исследовались также условия появления объемной адсорбции и внедрения молекул в кристаллическую решетку, количество связанных состо- яний молекул в решетке и их влияние на T_c и сопротивле- ние. Исследования выполнены методами гравиметрии, термогравиметрии и по измерениям сопротивления на постоянном и переменном токах.

Образцы и методика исследований

Изучались дисперсные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и рент- геновски однофазные керамики плотностью 5.5 g/cm^3 с параметрами решетки $a = 3.821 \text{ Å}$, $b = 3.889 \text{ Å}$, $c = 11.667 \text{ Å}$. Дисперсные образцы получались диспер- гированием керамик с последующим отжигом порош- ка в кислороде в течение 6–8 h при 420°C. Частицы порошка имели форму чешуек диаметром 17–20 μm , толщиной ~ 10 μm и удельную поверхность $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Ис- пользовались также нестехиометрические соединения

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta > 0$, которые получались отжигом в вакууме образцов с $\delta = 0$.

Для модельных экспериментов применялись особо чистые порошки оксидов меди, иттрия, бария и пероксида бария. Удельная поверхность CuO и Y_2O_3 была $1 \text{ m}^2/\text{g}$, а BaO и BaO_2 — $5\text{--}10 \text{ m}^2/\text{g}$. Адсорбция проводилась при комнатной температуре на образцы, предварительно отожженные в вакууме (10^{-3} Торг) при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение $2.5\text{--}3 \text{ h}$. В качестве адсорбата применялась двукратно дистиллированная вода. Измерения адсорбции выполнены с помощью весов Мак-Бена с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5} \text{ g}$. Термогравиметрические (ТГ) измерения и дифференциальный термический анализ (ДТА) проведены на дериватографе Q-1500 при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Сопротивление на постоянном токе измерялось четырехконтактным способом, а на частоте 10 GHz — методом объемного резонатора с H_{011} -модой колебаний.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Кинетика адсорбции a при постоянных давлениях водного пара приведена на рис. 1. При давлениях $p \leq 16$ Торг a характеризуется быстрым ростом до насыщения a_∞ за время $t \leq 18\text{--}20 \text{ min}$. Кинетика описывается выражением

$$a = a_\infty [1 - \exp(-Kt)], \quad (1)$$

где a_∞ — предельная адсорбция при $t \rightarrow \infty$.

Величина a_∞ пропорциональна давлению и при $p \leq 16$ Торг $a_\infty \leq 1 \text{ mmol/g}$, $K \leq 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (рис. 1, кривые 1–5). В диапазоне давлений $p \geq 16$ Торг после быстрого роста массы адсорбированной воды при $t \geq 20 \text{ min}$ наблюдается объемная адсорбция, которая характеризуется слабым ростом a с тенденцией к насыщению при $t > 1800 \text{ min}$ и имеет пороговый характер, поскольку проявляется при давлении $p \geq 16$ Торг и времени адсорбции $t > 60 \text{ min}$ (рис. 1, кривые 5, 6).

В керамических образцах поведение адсорбции аналогично, однако a характеризуется существенно меньшими значениями a_∞ и объемная адсорбция проявляется при $p = 18.7$ Торг (рис. 1, вставка).

Результаты термогравиметрического и дифференциального теплового анализ образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ до и после адсорбции молекул H_2O приведены на рис. 2. В исходных образцах уменьшение массы при $T \geq 420^\circ\text{C}$ обусловлено десорбцией кислорода O_1 (рис. 2, *a*). После адсорбции при $p < 16$ Торг на кривых ТГ и ДТА наблюдаются потеря массы и эндотермический сигнал при температурах $85\text{--}105^\circ\text{C}$, которые свидетельствуют об испарении воды, адсорбированной на поверхности, и поглощении теплоты испарения $Q_a \simeq 26 \text{ kJ/mol}$ (рис. 2, *b*). После адсорбции при $p \geq 16$ Торг с ростом количества молекул H_2O , адсорбированных на поверхности, при нагревании образцов проявляется узкий экзотермический пик ДТА при $\sim 82^\circ\text{C}$ (рис. 2, *c*). Такой сигнал связан

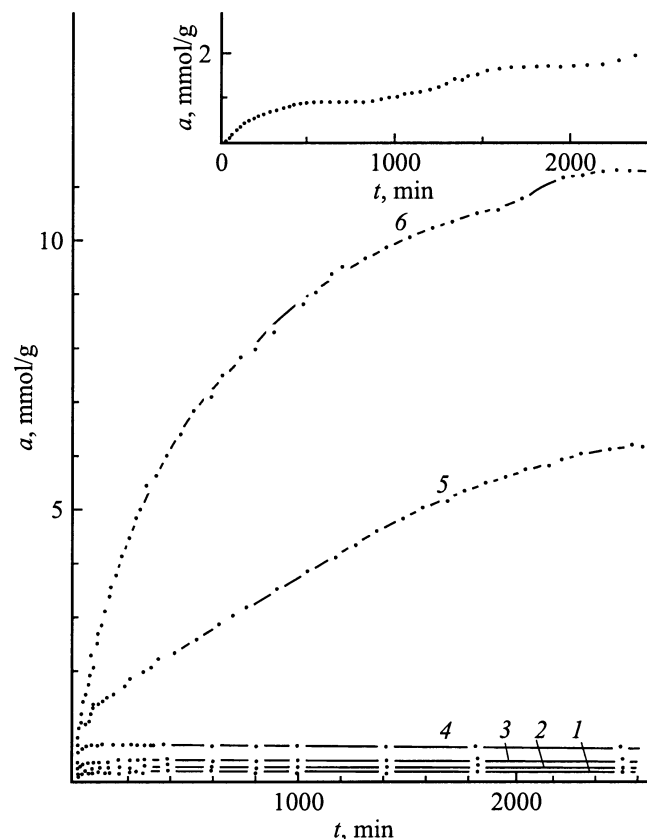


Рис. 1. Кинетика адсорбции молекул воды в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при давлениях паров $\beta = 3$ (1), 6 (2), 10 (3), 13 (4), 16 (5) и 18.7 Торг (6). На вставке — кинетика адсорбции воды на керамических образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при давлении 18.7 Торг.

с выделением энергии молекулами H_2O и указывает на фазовый переход первого рода в слое воды на поверхности при нагревании. Количество выделенного тепла составляет $\sim 3\text{--}5 \text{ kJ/mol}$, а количество поглощенной теплоты растет до $32\text{--}36 \text{ kJ/mol}$. Полученные величины Q_a соответствуют значениям теплоты физической адсорбции [9].

При появлении объемной адсорбции на кривых ТГ и ДТА проявляются сначала три, а затем четыре связанных состояния молекул воды, которым соответствуют уменьшение m и поглощение теплоты десорбции $Q_d \simeq 38, 99, 72$ и 68 kJ/mol с температурами максимумов сигналов ДТА $T_d \simeq 208, 330, 370$ и 775°C (рис. 2, *d*). Значения Q_d и T_d указывают на координационную водородную связь молекул H_2O с атомами в кристаллической решетке. Отметим, что состояния с $T_d \simeq 208$ и 330°C наблюдались после адсорбции при температурах $T \geq 127^\circ\text{C}$ [10,11].

Таким образом, молекулы воды внедряются и диффундируют в кристаллическую решетку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ после формирования на поверхности частиц полислоя физически связанной воды. Толщину полислоя физически адсорбированных молекул H_2O (h), при которой начинается

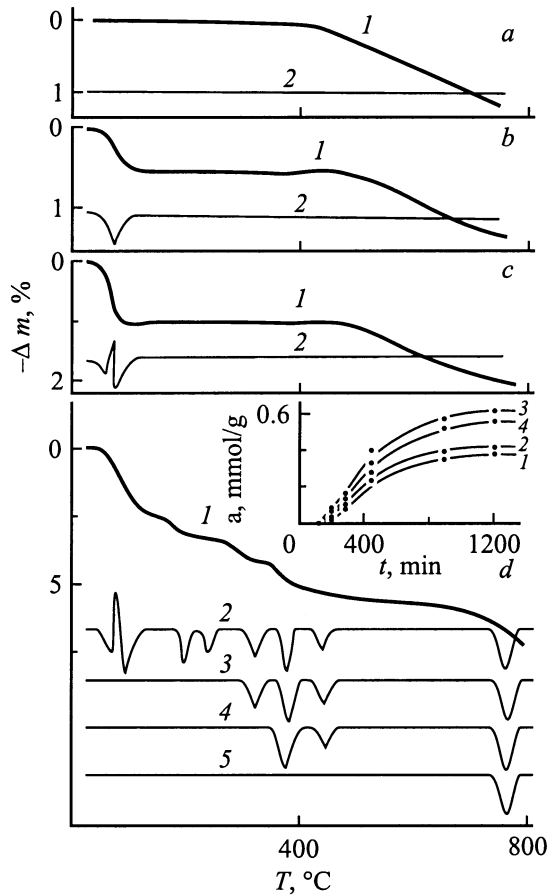


Рис. 2. Температурные зависимости потери массы (1) и сигнал ДТА (2) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ до (a) и после поверхностной адсорбции молекул H_2O при 18.7 Torr в течение 10 (b), 50 min (c) и после объемной адсорбции (d) с последующим отжигом состояний при нагреве до 250 (ДТА, 3), 400 (ДТА, 4), 450 (ДТА, 5). На вставке — кинетика заполнения молекулами H_2O состояний с температурами десорбции ~ 208 (1), 330 (2), 370 (3), 775°C (4).

диффузия, можно оценить из соотношения

$$h = \mu_a (ms)^{-1} \omega_{\text{H}_2\text{O}} N_A^{2/3} M^{-2/3} \rho^{-1/3}, \quad (2)$$

где μ_a , m , M — массы адсорбированной воды, образца, грамм-моля воды; s — удельная поверхность образца; ρ — плотность воды; $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ — посадочная площадка молекулы H_2O ; N_A — число Авогадро.

При $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 10.2 \text{ \AA}^2$ [12], $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ толщина полислоя $h \simeq 100 \text{ \AA}$, а минимальная величина h , при которой наблюдается диффузия, $\sim 65 \text{ \AA}$.

Фазовый переход в полислое адсорбированной воды аналогичен переходу порядок–беспорядок в жидких кристаллах и ориентационным переходам на поверхности [13,14], поэтому его можно связать с переходом от упорядоченного состояния диполей при $T < 82^\circ\text{C}$ к разупорядоченному при $T > 82^\circ\text{C}$. При этом упорядочение диполей на поверхности наступает при толщине полислоя $h > 40 \text{ \AA}$ и возможно при взаимодействии с катионами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, закрепляющего их на поверхности,

и дипольного в полислое, ориентационно упорядочивающего диполи [9].

Следует отметить, что в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \geq 0.3$ при нагревании полислоя воды экзотермический сигнал ДТА не наблюдается. Это свидетельствует о том, что диполи не упорядочены в полислое адсорбата, вероятно, из-за понижения энергии ориентационного взаимодействия с ростом δ по мере увеличения расстояния между катионами в решетке и связанными с ними диполями в полислое.

Начало внедрения и диффузии молекул H_2O в кристаллическую решетку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ после формирования полислоя толщиной $h \geq 65 \text{ \AA}$ можно связать с понижением энергетического барьера хемосорбции молекул по мере роста h и перехода от моно- к полислою физически адсорбированной воды. Возможность связи следует из понижения энергии взаимодействия атомов высокотемпературного сверхпроводника сорта α и зарядовым состоянием q_α^0 с атомами молекул H_2O

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{i,\alpha} q_\alpha^0 V_\alpha^i, \quad (3)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная;

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

— электростатический потенциал, создаваемый j -атомами β -молекул H_2O на i -атоме, по мере формирования полислоя на величину диэлектрической проницаемости ϵ .

Коэффициент диффузии D молекул воды в объем частиц можно определить из соотношения [15]

$$D = \pi V^2 \Gamma (4S_1^2 t)^{-1} [a(t)/a_\infty]^2, \quad (4)$$

где V — объем частиц, $S_1 = \rho V s$ — внешняя поверхность частиц (ρ — плотность образцов, $\Gamma = a_\infty/c_0$ (c_0 — количество адсорбата на границе образцов)).

Полагая, что частицы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ одинакового размера, $a_\infty = a = 10.2 \text{ mmol/g}$ при $t \rightarrow 3000 \text{ min}$ и скорость поверхностных реакций, т.е. перехода молекул H_2O из свободного в связанное состояние, значительно выше скорости диффузии, получим, что $D = 2.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

С ростом времени объемной адсорбции число молекул в связанных состояниях возрастает, причем состояния заполняются неодинаково (вставка на рис. 2, d). При этом молекулы, локализованные в решетке, не взаимодействуют между собой, так как последовательным нагревом образцов до ~ 250 , 340, 400 и 800°C каждое состояние отжигается без изменения Q_d остальных. Кроме того, кривые ДТА образцов, выдержанных в атмосфере водного пара в течение $t > 300 \text{ min}$, характеризуются двумя пиками с температурами $T_{\text{max}} \simeq 240$ и 445°C , которые не сопровождаются изменениями массы (рис. 2, d). Это может указывать на образование соединений другого фазового состояния в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, плавление или распад которых сопровождаются поглощением теплоты.

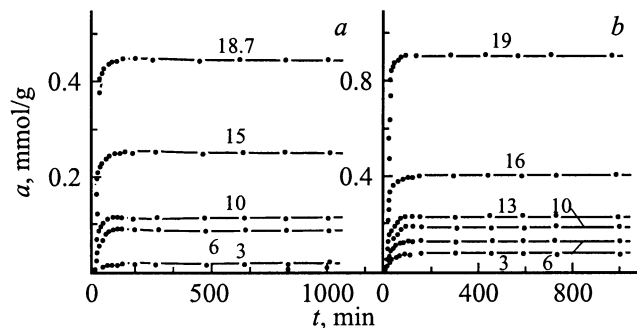


Рис. 3. Кинетика адсорбции молекул воды на оксидах Y_2O_3 при давлениях 3, 6, 10, 15, 18.7 Торг (*a*) и CuO при $p = 3, 6, 10, 13, 16, 19$ Торг (*b*). Цифры у кривых — значения p .

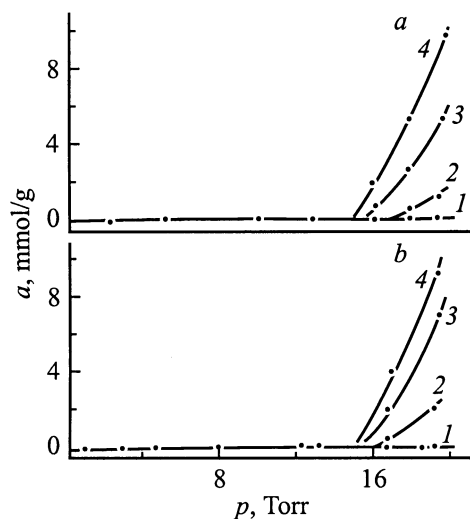


Рис. 4. Изотермы адсорбции молекул воды в пероксиде BaO_2 (*a*) и $YBa_2Cu_3O_7$ (*b*) при экспозициях 15 (1), 60 (2), 1100 (3) и 1400 мин (4).

Таким образом, при объемной адсорбции молекулы воды образуют четыре связанных состояния в кристаллической решетке $YBa_2Cu_3O_7$.

Для определения мест локализации молекул воды в кристаллической решетке $YBa_2Cu_3O_7$ изучалась адсорбция на оксидах иттрия, меди, пероксиде бария, нестехиометрических купратах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $\delta = 0.27$ и 0.7 . В Y_2O_3 , CuO , BaO_2 зарядовые состояния ионов Y^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , O^{2-} , O^- сопоставимы с зарядом атомов в $YBa_2Cu_3O_7$ — $Y^{3.05+}$, $Cu^{2.2+}$, $Cu^{1.46+}$, $O^{2.01-}$, $O^{3.16-}$, $Ba^{1.45+}$, $O^{4.67-}$, $O^{1.76-}$ [16], а пероксидная связь $O=O$ в BaO_2 подобна связи между атомами O_4 и O_1 . Поэтому зарядовые состояния атомов таких соединений могут моделировать потенциальный барьер хемосорбции и диффузии молекул H_2O в кристаллической решетке $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Кроме того, варьируя δ , можно изменять зарядовые состояния атомов в слоях $Ba-O$ и $Cu-O$ и не менять в слоях Y , $Cu-O$ [16,17], что позволяет варьировать теплоты Q_d молекул H_2O , локализованных в

промежуточных слоях, и определить места локализации молекул в решетке $YBa_2Cu_3O_7$.

Кинетика адсорбции молекул воды на оксидах иттрия и меди сходна и характеризуется ростом a до насыщения при $t \leq 20$ min и постоянным значением a при $t > 20$ min (рис. 3). В диапазоне давлений $p \leq 19$ Торг поведение a описывается выражением (1) с параметрами $a_\infty \leq 0.97$ mmol/g, $K \leq 3.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ и $a_\infty \leq 0.47$, $K \leq 4.6 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ соответственно для адсорбции на Y_2O_3 и CuO . Кривые ТГ и ДТА образцов Y_2O_3 и CuO после адсорбции воды при $p = 18.7$ Торг идентичны приведенным на рис. 2, *b* и свидетельствуют о формировании на поверхности оксидов слоя физически связанной воды с $h \approx 100$ Å и отсутствии внедрения молекул H_2O в кристаллическую решетку.

Поведение адсорбции на BaO_2 и $YBa_2Cu_3O_7$ практически одинаково (рис. 4). При давлениях $p \leq 16$ Торг a характеризуется ростом до насыщения в течение $t \leq 20$ min и постоянной величиной a при $t > 20$ min, параметры $a_\infty \leq 1$ mmol/g и $K \leq 4.1 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. При $p \geq 16$ Торг наблюдается объемная адсорбция, которая характеризуется медленным ростом a со временем и тенденцией к насыщению при $t \rightarrow 1800-2000$ min. Быстрый рост a соответствует образованию на поверхности BaO_2 физически связанного слоя воды, теплота испарения которого $Q_a = 18$ kJ/mol (рис. 5, *b*), а медленный — диффузии молекул H_2O в кристаллическую решетку, где при малых t они образуют одно (рис. 5, *c*), а с ростом t два состояния с $Q_d = 23$ и 21 kJ/mol и $T_d = 95$ и $125^\circ C$ (рис. 5, *d*). Молекулы диффундируют в решетку после сформирования на поверхности полислоя с $h \approx 10-20$ Å. Кроме того, на кривых ДТА проявляются

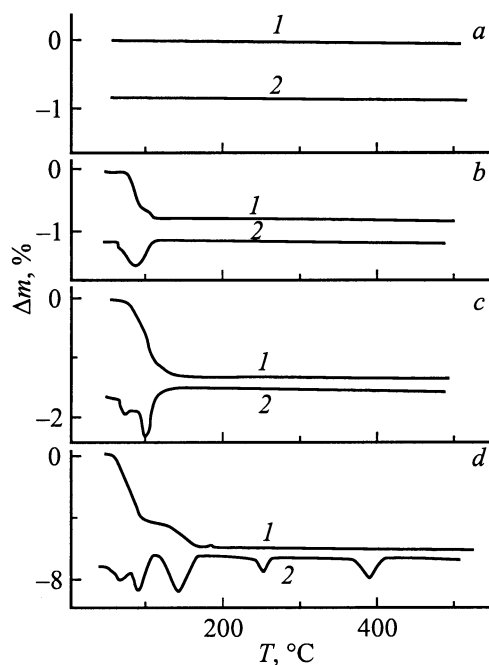


Рис. 5. Температурные зависимости потери массы (1) и сигнал ДТА (2) образцов BaO_2 до (*a*) и после адсорбции молекул воды при 18 Торг в течение 25 (*b*), 70 (*c*) и 360 мин (*d*).

Теплоты десорбции связанных состояний воды в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Соединение	Теплота десорбции (kJ/mol) состояний с T_d (°C)			
	208 ± 10	330 ± 20	370 ± 10	775 ± 5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	38	79	72	68
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$	23	81	51	51
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$	56	125	42	75

два сигнала с $T_{\max} \approx 240$ и 380°C (рис. 5, *d*), которые не сопровождаются изменениями m и, вероятно, связаны с образованием соединений другого фазового состава. При этом в BaO_2 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ температуры T_{\max} первого сигнала совпадают, а второго близки, что может указывать на идентичный или близкий состав фаз, образуемых в обоих соединениях при взаимодействии с водой.

Таким образом, одинаковое поведение объемной адсорбции молекул H_2O в BaO_2 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и ее отсутствие в Y_2O_3 и CuO может свидетельствовать, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ образование связанных состояний обусловлено взаимодействием диполей H_2O с атомами бария и кислорода в слое Ba-O .

В соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при уменьшении числа атомов кислорода O1 теплоты Q_d четырех связанных состояний молекул H_2O меняются (см. таблицу). Так, с ростом δ Q_d состояний с $T_d \approx 200$ и 770°C изменяется немонотонно, а Q_d состояний с $T_d \approx 310$ и 360°C соответственно плавно повышается и понижается. Так как теплота Q_d выделяется при разрыве связи между атомами в молекуле воды с зарядовыми состояниями q_{β}^j и решетки с зарядовыми состояниями q_{α}^0 , энергия которой U (выражение (3)), то поведение $Q_d(\delta)$, по-видимому, обусловлено изменением q_{α}^0 атомов решетки с ростом δ . Если при $\delta \rightarrow 1$ зарядовое состояние Cu1 плавно уменьшается от +1.5 до +0.8, а состояние Ba увеличивается от +1.5 до +2 [16,18], то поведение Q_d состояний с $T_d \approx 310$ и 360°C связано с изменениями соответственно q_{Ba} и q_{Cu1} и может указывать, что в этих состояниях молекулы H_2O локализованы вблизи атомов Ba и Cu1 (рис. 6). При этом теплота десорбции состояния с $T_d \approx 310^\circ\text{C}$ в 1.4–3.5 раза превышает Q_d остальных состояний, что указывает на более сильную связь молекул с окружающими атомами. В этом состоянии молекулы, по-видимому, локализованы в междоузлиях слоя Ba-O и координационно связаны с атомами Ba и O4 (состояние II на рис. 6), а рост Q_d при $\delta \rightarrow 1$ отражает увеличение q_{Ba} , q_{O4} и энергии U . В состоянии с $T_d \approx 360^\circ\text{C}$ молекулы H_2O координационно связаны с атомами Cu1 , O4 и O1 (состояние III на рис. 6), падение Q_d при $\delta \rightarrow 1$ отражает понижение U за счет уменьшения q_{Cu1} и числа атомов O1 . Молекулы H_2O в двух других состояниях, вероятно, локализованы в междоузлиях слоев Ba-O , Cu1-O и Ba-O , Cu2-O и взаимодействуют с атомами O4 , Cu2 , Cu1 и Ba . Поведение $Q_d(\delta)$ этих состояний при $\delta \rightarrow 1$, вероятно,

обусловлено немонотонными изменением q_{O4} от -0.67 до -2.07 и распределением электронной плотности между орбиталями Cu2 при поступлении носителей из промежуточных в купратные слои [16,19] (состояния IV на рис. 6), а также уменьшением расстояния Cu1-O4 [20] и ослаблением отталкивания по мере выхода из решетки O1 (состояние I на рис. 6).

Следует отметить, что зависимость Q_d четырех состояний от содержания кислорода в Cu1-O слоях свидетельствует, что молекулы воды не локализируются в междоузлиях слоев Y и Cu2-O . Это можно объяснить тем, что отталкивание между атомами Y и H в молекуле H_2O превышает притяжение между Y и O препятствуя образованию устойчивых состояний. Отсутствие корреляции между числом атомов O1 и молекул H_2O в решетке при $\delta \rightarrow 1$ указывает на то, что место локализации молекул определяется взаимодействием катионов и кислорода в молекуле, а ориентация — взаимодействием анионов O4 и атомов водорода.

Таким образом, в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ молекулы воды преимущественно локализованы в междоузлиях промежуточных слоев и координационно связаны с атомами Ba , Cu1 , O4 .

Внедрение молекул H_2O в кристаллическую решетку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при времени адсорбции $t \leq 240$ min не меняет температурную зависимость сопротивления на постоянном токе и критическую температуру (рис. 7, *a*). Однако с ростом t величина R повышается (рис. 7, *a*, вставка). Увеличение R , по-видимому, обусловлено появлением и возрастанием числа включений диэлектрических фаз, образующихся при $t > 300$ min, распаду которых соответствуют сигналы ДТА с $T_{\max} \approx 240$ и 445°C .

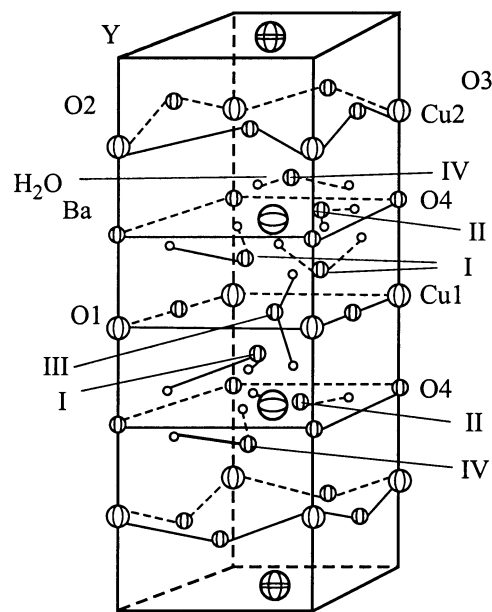


Рис. 6. Схема локализации молекул H_2O в кристаллической решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: состояния с $T_d \approx 208$ (I), 330 (II), 370 (III) и 775°C (IV).

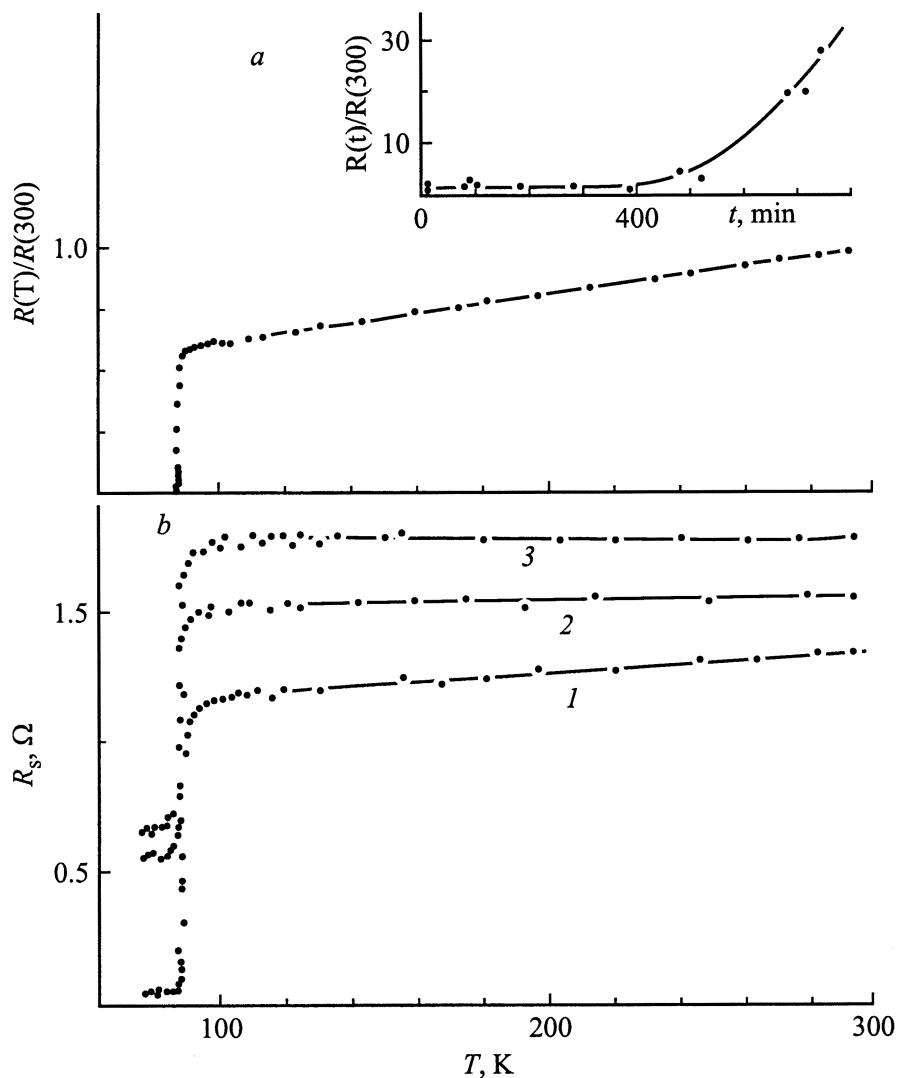


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на постоянном токе (а) до и после адсорбции при 18.7 Torr в течение $t \leq 240$ min (на вставке — зависимость сопротивления при комнатной температуре от времени адсорбции) и поверхностного сопротивления (б) до (1) и после адсорбции молекул H_2O в течение 240 (2) и 480 min (3).

В отличие от R поверхностное сопротивление R_s возрастает при внедрении (до $\sim 2.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) молекул H_2O в кристаллическую решетку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ как при $T > T_c$, так и $T < T_c$. При этом температура сверхпроводящего перехода не меняется (рис. 7, б). Поскольку при $T > T_c$ $R_s = (\mu_0 \mu \omega \rho / 2)^{1/2}$, где μ_0 , μ , ω — магнитные постоянная и проницаемость, частота и удельное сопротивление

$$\rho = \rho_i + \rho_d + \rho_{ph} + \rho_e, \quad (5)$$

где ρ_i , ρ_d , ρ_{ph} , ρ_e — вклады в удельное сопротивление, обусловленные рассеянием на примесях, дефектах, фонах и электронах, то рост R_s по мере внедрения молекул H_2O в решетку можно объяснить увеличением вклада ρ_d за счет рассеяния носителей на атомах молекул H_2O . При $T < T_c$, где $R_s = -\mu_0 \omega \text{Im} \bar{\lambda}$ ($\bar{\lambda}$ — комплексная глубина

проникновения [21]) определяется диссипацией энергии носителями в слое глубиной λ , рост R_s , по-видимому, связан с увеличением диссипированной энергии при рассеянии на атомах молекул H_2O .

Таким образом, при адсорбции молекул воды на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ образуется полислой физически связанных молекул H_2O . После формирования слоя толщиной $h \geq 65-100 \text{ \AA}$ молекулы диффундируют в кристаллическую решетку, где локализуются преимущественно в междоузлиях промежуточных слоев, образуя четыре связанных состояния. Такие молекулы не влияют на температуру сверхпроводящего перехода и сопротивление на постоянном токе, однако приводят к росту поверхностного сопротивления. Увеличение сопротивления на постоянном токе, по-видимому, связано с образованием диэлектрических соединений другого фазового состава.

Список литературы

- [1] Нефедов В.И., Соколов А.Н., Тызихов М.А. и др. // Поверхность. 1989. № 9. С. 22–32.
- [2] Нефедов В.И., Соколов А.Н. // ЖНХ. 1989. 36. № 11. С. 2723–2739.
- [3] Пуляева И.В., Гранова Н.С., Велихов Ю.Н., Усенкова В.В. Препринт. ИМК-92-13. Харьков, 1992. 70 с.
- [4] Barkatt A., Hujaji H., Vasantha R.W. et al. // MRS Bulletin 1993. September. P. 45–52.
- [5] Каланов М.У., Каримов М., Пайзулаханов М.С. и др. // Узб. физ. журн. 1993. № 2. С. 56–61.
- [6] Еремина Е.А., Олейников Н.Н., Нефедов В.И., Соколов А.Н. // ЖВХО. 1989. Т. 34. № 4. С. 528–537.
- [7] Черанев А.И., Розов С.П., Миронов В.С., Барсова Л.И. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 6. С. 37–42.
- [8] Harris L.B., Nuang F.K. // Sol. St. Commun. 1988. Vol. 67. N 4. P. 359–362.
- [9] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 668 с.
- [10] Байков Ю.М., Егоров Е.А., Жижженков В.В. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 99–108.
- [11] Еремина Е.А., Ярославцев А.Б., Олейников Н.Н. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 7. С. 617–620.
- [12] Meals R.N., Lemis F.M. Silicones. New York: Reihold Publ. Corp., 1963. 256 p.
- [13] Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 279 с.
- [14] Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. Киев: Наукова думка, 1991. 348 с.
- [15] Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 250 с.
- [16] Гусанов В.Е. // ФНТ. 1995. Т. 21. № 8. С. 805–809.
- [17] Вишняков А.В. // Высокотемпературная сверхпроводимость. Л.: Машиностроение, 1990. С. 377–404.
- [18] Fuku Y., Nagoshi N., Suzuki T. et al. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 16. P. 11434–11437.
- [19] Bianconi A., De Santis M., Di Cicco A. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 10. P. 7196–7199.
- [20] Manthiram A., Tang X.X., Goodenough J.B. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. N 1A. P. 138–150.
- [21] Tec N.H., Salemon M.B., Datta T. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. N 10. P. 5628–5632.