

# Химическое и адсорбционное воздействие инородных молекул на свойства высокотемпературных сверхпроводников

Л.Л.Макаршин, Д.В.Андреев, В.Н.Пармон

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, факс (383)234–3056*

Рассмотрены данные о влиянии адсорбции и интеркаляции инородных молекул на свойства высокотемпературных сверхпроводящих фаз и об обратном влиянии сверхпроводимости на электронное состояние адсорбированных молекул. Особое внимание уделено анализу условий проведения экспериментов и интерпретации полученных результатов. Отмечено влияние адсорбированных молекул на электрофизическое состояние и критические параметры сверхпроводников. Обсуждены особенности взаимодействия фаз, находящихся в сверхпроводящем состоянии, с молекулами внешней среды.

Библиография — 280 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	307
II. Некоторые особенности физико-химических свойств высокотемпературных сверхпроводников	308
III. Влияние адсорбции и интеркаляции простых веществ на свойства высокотемпературных сверхпроводников	311
IV. Влияние адсорбции и интеркаляции молекул органических соединений на свойства высокотемпературных сверхпроводников	322
V. Влияние сверхпроводимости на электронное состояние адсорбированных молекул и на процессы адсорбции	328
VI. Заключение	331

## I. Введение

Открытие оксидных материалов, которые при температуре кипения жидкого азота становятся сверхпроводниками,<sup>1,2</sup> привело к бурному развитию исследований их физико-химических свойств. Эти исследования показали, что высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП) крайне чувствительна к воздействию внешней среды.

Существует мнение, что сверхпроводники являются термодинамически неустойчивыми системами.<sup>3</sup> Вместе с тем уже в одном из первых обзоров, посвященных термодинамическим свойствам и устойчивости иттриевой сверхпроводящей керамики,<sup>4</sup> было показано, что несмотря на определенную термодинамическую неустойчивость фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , она может существовать в таком состоянии практически бесконечно. При взаимодействии оксидных керамик с инородными молекулами может происходить как исчезновение, так и появление сверхпроводимости. Оба эти явления были обнаружены экспериментально при изучении

влияния молекул внешней среды на свойства ВТСП-оксидов. Систематический анализ влияния инородных молекул на ВТСП-материалы может способствовать выявлению новых путей достижения высоких температур перехода в сверхпроводящее состояние.

С прикладной точки зрения важной задачей является получение ВТСП-материалов с высокими критическими параметрами сверхпроводимости — температуры ( $T_c$ ), тока ( $I_c$ ) и плотности тока ( $J_c$ ). Исследование как классических низкотемпературных сверхпроводников, так и ВТСП-материалов показало, что для достижения высоких значений критического тока в структуре сверхпроводника должно присутствовать оптимальное число дефектов, служащих центрами пиннинга (закрепления) для абрикосовских вихрей. Систематическое изучение процессов контролируемого создания дефектов в сверхпроводящем материале позволило сделать вывод, что интеркаляция различных химических примесей может приводить к появлению дополнительных центров пиннинга и, как следствие, к увеличению плотности критического тока.

В последнее время значительно возрос интерес к новым электронным сенсорам, чувствительным элементом которых являются слои органических молекул или полимерные пленки, нанесенные на поверхность полупроводников или металлов.<sup>5–7</sup> Такие устройства обладают существенными преимуществами перед обычными неорганическими твердотельными сенсорами — повышенной чувствительностью и избирательностью по отношению к внешней среде.<sup>8–10</sup> Новый класс оксидных материалов — высокотемпературные сверхпроводники, обладающие комплексом уникальных физических свойств при относительно высоких температурах, — также стал предметом интенсивных исследований, направленных на применение их в подобных электронных устройствах. Так, оказалось, что слои молекулярного краси-

**Л.Л.Макаршин.** Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии ИК СО РАН. Телефон: (383)234–2831, e-mail: makarshin@catalysis.nsk.su

**Д.В.Андреев.** Младший научный сотрудник той же лаборатории. E-mail: andreev@catalysis.nsk.su

**В.Н.Пармон.** Академик РАН, директор того же института.

Телефон: (383)234–3269, e-mail: parmon@catalysis.nsk.su

Область научных интересов авторов: синтез и исследование поверхности высокотемпературных сверхпроводящих материалов, катализ, физика и химия энергоаккумулирующих процессов.

Дата поступления 24 марта 1999 г.

теля, нанесенного на джозефсоновский контакт, изготовленный из сверхпроводников, существенно повышают чувствительность и селективность светочувствительного датчика при освещении его видимым светом.<sup>11–13</sup> Это был первый зафиксированный пример влияния свойств ВТСП-материала на электронное состояние адсорбированных органических молекул.

В настоящем обзоре проанализированы опубликованные данные о влиянии адсорбции и интеркаляции молекул на физико-химические свойства керамических и пленочных ВТСП-материалов и о влиянии сверхпроводящего состояния на низкотемпературные процессы адсорбции и катализа, а также на электронное состояние молекул, адсорбированных на поверхности ВТСП-материалов. В настоящее время в этих направлениях ведутся интенсивные исследования, и поэтому наш обзор не может претендовать на исчерпывающую полноту. Интерпретация некоторых экспериментальных результатов в ряде случаев может оказаться спорной. Тем не менее сама возможность взаимодействия сверхпроводящего состояния и молекулярных процессов на поверхности ВТСП-материала является достоверным фактом, который, впрочем, нуждается в детальном изучении.

## II. Некоторые особенности физико-химических свойств высокотемпературных сверхпроводников

Все высокотемпературные сверхпроводники являются медь-содержащими оксидами сложного химического состава. Как правило, в каждую элементарную ячейку структуры ВТСП-фазы входит от четырех до шести химических элементов.<sup>14</sup>

Данные, полученные методом малоуглового рассеяния нейтронов, свидетельствуют о наличии в поликристаллических ВТСП-материалах достаточно разветвленных систем пор, связанных с поверхностью образца.<sup>15</sup> Следовательно, молекулы внешней среды могут легко проникать в образец и взаимодействовать со сверхпроводящей фазой. Удельная поверхность таких образцов, измеренная методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота, составляет от 0.2 до 1.5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, это довольно большое значение для компактных керамических материалов. Термодинамическая нестабильность ВТСП-ма-

териалов, может проявляться в их меньшей химической стабильности по сравнению со стабильностью более простых низкотемпературных сверхпроводников — металлов и сплавов.

Очевидно, что воздействие иородных молекул на ВТСП-материалы может быть достаточно сложным. Кроме того, исследование этих воздействий и, тем более, их интерпретация сильно осложнены тем, что, как правило, химический состав поверхности и объема ВТСП-материалов существенно различен.

С целью классификации возможных механизмов взаимодействия ВТСП-материалов с молекулами внешней среды целесообразно рассмотреть некоторые характерные особенности строения этих материалов и механизм возникновения сверхпроводящего состояния.

### 1. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводящих оксидов

Типичными ВТСП-системами являются многокомпонентные оксидные системы La–Ba(Sr)–Cu–O, Y–Ba–Cu–O, Bi–Sr–Ca–Cu–O, имеющие дефектную перовскитоподобную структуру (рис. 1).<sup>16,17</sup>

Практически для всех ВТСП-материалов характерно наличие медь-кислородных слоев и цепочек. Первым и наиболее важным фактором, определяющим возможность появления сверхпроводимости, является существование как минимум двух способов координации меди в структурной ячейке материала, обусловленное способностью решеточных ионов меди находиться в нескольких степенях окисления, а именно Cu(I), Cu(II) и Cu(III). Перекрывание 3d-орбиталей меди с 2p-орбиталью кислорода приводит к образованию валентной зоны и сильной делокализации дырок.<sup>18</sup> В структуре CuO<sub>2</sub> (меди-кислородные слои) движение дырок происходит по анионам кислорода, что делает более вероятным возникновение электронной конфигурации типа 3d<sup>9</sup>L, чем 3d<sup>10</sup>L (L — кислородная вакансия).<sup>19</sup> Такое специфическое поведение ионов меди (особенно возможность существования в нескольких различных координациях) тесно связано с проявлением на этих ионах эффекта Яна–Теллера.

Вторым фактором, ответственным за сверхпроводимость оксидных систем, является низкая пространственная размерность электронной структуры, последняя близка к

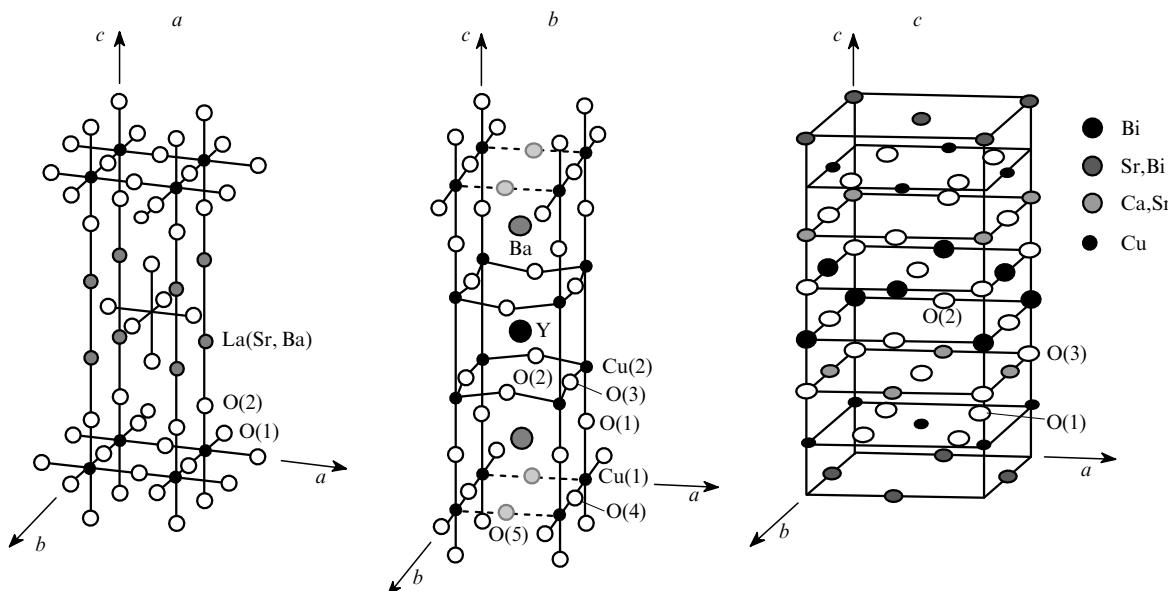


Рис. 1. Элементарные ячейки типичных ВТСП-оксидов.

a — La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Ba<sub>x</sub>)CuO<sub>4</sub>, b — YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, c — Bi<sub>2</sub>(Ca,Sr)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> (изображена половина элементарной ячейки).<sup>16,17</sup>

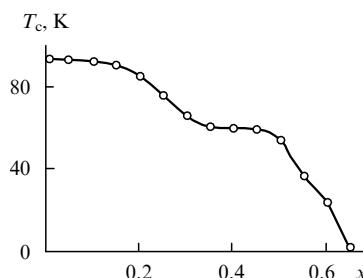


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  от величины кислородного индекса  $x$ .<sup>24</sup>

двумерной. Низкая эффективная размерность электронной структуры ВТСП-материалов обусловлена наличием медь-кислородных слоев (см. рис. 1), в которых и локализованы электроны, обеспечивающие сверхпроводимость. Прямыми доказательством низкой структурной размерности ВТСП-материала является сильная анизотропия сверхпроводимости: критический ток вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$  на порядок больше, чем вдоль оси  $c$ .<sup>20,21</sup>

Низкая размерность электронной структуры — не единственный фактор, обеспечивающий возможность существования сверхпроводящего состояния. В работе<sup>22</sup> показано, что, например, на сверхпроводимость  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  гораздо сильнее влияет нарушение стехиометрии этого оксида по кислороду, чем структурные изменения. Влияние нестехиометрии усиливается при уменьшении соотношения  $\text{La} : \text{Cu}$ . Избыток меди способствует образованию дополнительных кислородных вакансий, что облегчает внедрение кислорода при синтезе, приводя к частичному окислению  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^{3+}$ . В отличие от  $\text{La}_{2-x}\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$ , соединение  $\text{La}_{2-x}\text{Cu}^{\text{II/III}}\text{O}_4$  уже обладает сверхпроводимостью.

В соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  нарушение стехиометрии происходит за счет заполнения кислородных рядов в положении O(4) (см. рис. 1,б).<sup>23–25</sup> Сверхпроводящая ромбическая структура соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  существует при значении кислородного индекса  $x \leq 0.6$ . При  $x > 0.6$  для элементарной ячейки данного оксида характерна несверхпроводящая тетрагональная структура. На рис. 2 представлена зависимость температуры сверхпроводящего перехода от величины кислородного индекса  $x$ .<sup>24</sup> Видно, что количество избыточного, или подвижного, кислорода кардинально влияет на сверхпроводимость керамики.

Роли кислорода в ВТСП-материалах посвящен целый ряд работ (см., например,<sup>23, 24, 26–28</sup>). В ромбической фазе соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  кислород может занимать различные кристаллохимические позиции:<sup>27</sup> позиции O(2) и O(3) в плоскости  $[\text{CuO}_2]$  и позиции O(1) и O(4) в цепочках Cu—O (см. рис. 1,б). Теоретически предсказаны и экспериментально обнаружены состояния кислорода  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$ , которые находятся в динамическом равновесии и оказывают влияние на сверхпроводящие и химические свойства практически всех ВТСП-материалов.<sup>28</sup> Высокая подвижность кислорода в объеме материала обеспечивается теми его формами, которые имеют наименьший заряд или даже совсем не заряжены, а электромиграция — ионами  $\text{O}^{2-}$ .

## 2. Структура поликристаллических образцов

Наибольший практический интерес представляют керамические поликристаллические ВТСП-материалы. Это обусловлено их доступностью и сравнительной простотой приготовления, что обеспечивает возможность получения однофазных образцов с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. Одним из главных препятствий к широкому практическому использованию поликристаллических сверхпроводников являются малые крити-

ческие токи и их быстрое падение при увеличении поля. Помимо этого керамические ВТСП-материалы обладают низкой коррозионной стойкостью.

Поликристаллический ВТСП-материал (керамика) представляет собой систему анизотропных сверхпроводящих гранул размером от 1 до 100 мкм, соединенных между собой трехмерной сетью слабых джозефсоновских контактов.<sup>27,28</sup> В общем случае на границе между гранулами возникает сэндвичевая структура типа SNINS (S — сверхпроводник, N — слой с нормальной металлической проводимостью или слой сверхпроводника с более низкой критической температурой, I — слой диэлектрика или полупроводника). Толщина пограничного слоя, при которой между гранулами может протекать ток сверхпроводимости, не должна превосходить длину когерентности вдоль кристаллографической оси  $c$  ( $\epsilon_c(0\text{ K}) = 0.2$  нм) и в плоскости  $ab$  ( $\epsilon_{ab}(0\text{ K}) = 1.64$  нм).<sup>29</sup>

Природа слабых связей между гранулами керамических ВТСП-материалов различна. В рамках данного обзора мы затронем лишь некоторые характерные особенности строения и свойств межгранулярных прослоек, на которые могут оказывать влияние инонодные для материала молекулы, а именно: 1) кислородную нестехиометрию гранул в приграничных областях; 2) высокую вероятность сегрегации примесей на границах между гранулами; 3) возможность образования дефектной упаковки; 4) наличие «несобственных» или аморфных фаз на границе между гранулами.

Причина кислородной нестехиометрии связана с перестройкой поверхности вследствие понижения поверхностной энергии на границах гранул. Энергетически выгодными являются такие пограничные слои, в которых велика доля решеточных узлов, принадлежащих одновременно обоим контактирующим микрокристаллам.

В работах<sup>30–33</sup> исследованы беспримесные пограничные слои гранул однофазных керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и показано, что в пограничном слое толщиной не более 5 нм происходит обогащение гранул медью и обеднение их кислородом. Образовавшаяся на границе гранул фаза имеет ромбическую структуру.

В рамках перколяционной теории, предполагающей случайное распределение кислородных дефектов, была определена критическая величина дефицита кислорода (кислородный индекс  $x$ ), выше которой обогащенные кислородом структуры (сверхпроводящие гранулы) разделены изолирующими прослойками и межгранулярный транспортный ток сверхпроводимости отсутствует.<sup>34</sup> Значение  $x$  для ВТСП-керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , найденное с помощью метода Монте-Карло для квадратной решетки (двухмерная сверхпроводимость), составило 0.26.<sup>34</sup>

Сегрегация примесных атомов и фаз на границах гранул представляется наиболее простой и естественной причиной формирования межгранулярных прослоек, обладающих металлической проводимостью и/или свойствами диэлектрика. В большинстве случаев одной из основных примесей на поверхности гранул является углерод и/или углерододержащие соединения. Источниками углерода могут служить не только исходные компоненты для синтеза материала, например карбонат бария, но и углекислый газ атмосферы.<sup>35–37</sup> Избыток  $\text{BaCO}_3$  в исходной смеси для синтеза керамики приводит к тому, что углерод сегрегируется на границах гранул, образуя покрытие толщиной в 1–4 монослоя.<sup>38</sup> Интересно, что при этом на внутригранулярном изломе углерод отсутствует.

Кроме углерода и его соединений на границах гранул обнаружены несверхпроводящие фазы, образующиеся в результате неполного синтеза из исходных компонентов.<sup>39,40</sup> Например, в случае медь-барий-иттриевых ВТСП-материалов локальное плавление на границах гранул при температурах синтеза выше 930°C приводит к образова-

нию областей, обогащенных барием (фаза  $\text{BaCuO}_2$ ), иттрием (фаза  $\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ ) или медью (жидкая фаза).<sup>41</sup>

Образование дефектной упаковки в кристаллической структуре на границе между гранулами и формирование двойниковой структуры в микрокристаллах керамики сопровождаются процессом релаксации упругих напряжений, возникающих при структурно-фазовых переходах в области температур от 873 до 973 К. Так, на абсолютном большинстве границ гранул керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  имеются прослойки, состоящие из блоков атомных плоскостей  $\text{CuO}_2-\text{BaO}-(\text{CuO}_2)-\text{BaO}_x$  толщиной  $\sim 1.5$  нм, что объясняют обрывом слоистой структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Этот процесс аналогичен процессу образования фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-x}$  с критической температурой 80 К.<sup>42-44</sup> Поскольку длина когерентности в направлении оси *c* составляет 0.7 нм, наличие таких прослоек на границах большинства гранул должно оказывать сильное отрицательное воздействие на её способность проводить ток.

Наличие двойниковой структуры внутри микрокристаллических гранул способствует образованию доменов, представляющих собой длинные (до 1 мкм) узкие «полосы», параллельные осям (110) или (110). Ширина этих доменов изменяется от 5 до 300 нм и зависит от технологии получения керамики и размеров гранул.<sup>45</sup> Данные структуры также приводят к ухудшению токонесущей способности ВТСП-материала.

### 3. Свойства и структура реальной поверхности высокотемпературных сверхпроводящих оксидов

Взаимодействие молекул внешней среды с ВТСП-материалом начинается на его поверхности. Выше отмечалось, что, как правило, химический состав, состояние и структура на поверхности и в объеме сверхпроводника существенно различаются. Однако свойства поверхностного слоя ВТСП-материала оказывают непосредственное влияние на электронные свойства и характеристики сверхпроводимости объемной фазы.<sup>46</sup>

Поверхность образцов крайне неоднородна. На ней имеются макроскопические дефекты — ступеньки роста, трещины, поры, выходы дислокаций и т.д. Благодаря взаимодействию координационно- и/или валентно-ненасыщенных поверхностных атомов с молекулами внешней среды на поверхности неизменно присутствуют различные химические компоненты.

Адсорбция молекул и атомов часто изменяет свойства самой поверхности, в частности электронное состояние поверхностных атомов. Исследование керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с помощью фотоэмиссионной спектроскопии показало различие состояний атомов Cu, O, Y и Ba на «чистой» и «загрязненной» поверхностях.<sup>47</sup> Типичные «загрязнения» обусловлены хемосорбцией молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$ . В «загрязненных» образцах уровень содержания поверхностных карбонатов составляет 10–15 ат.%, а в «чистом» образце — 1 ат.%. На поверхности присутствуют также гидроксид бария, оксиды меди, различные соединения иттрия и так называемая «зеленая» фаза —  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Медь на поверхности находится в состояниях  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>48</sup> Приповерхностный слой не обладает сверхпроводимостью.<sup>49</sup> Поэтому очевидно, что важной проблемой при изучении влияния поверхностных состояний на сверхпроводимость материала является контролируемая очистка поверхности.

Известно, что химическое травление поликристаллических пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  спиртовыми растворами галогенов и галогеноводородов существенно улучшает стехиометрический состав поверхности и значительно понижает уровень загрязнения ее карбонатами и гидроксидами.<sup>50</sup> Например, в работе<sup>51</sup> показано, что электрические характеристики тун-

ельного контакта между пленкой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и металлическим ниобием значительно улучшаются после химического травления пленки. В этом случае образуется прослойка типа SNS, в которой поверхностное сопротивление почти в 30 раз меньше, а величина критического тока в 40 раз больше, чем при контакте с неочищенной поверхностью. Прослойка между сверхпроводниками может быть изготовлена путем химического травления. Такая обработка сверхпроводящей керамики обеспечивает, по-видимому, не только существенное понижение уровня загрязнения поверхности, но и определенное химическое модифицирование поверхностного слоя системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в результате взаимодействия галогенов и галогеноводородов с оксидами металлов на поверхности. Действительно, обработка поверхности пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  1–2%-ным раствором  $\text{Br}_2$  или  $\text{HBr}$  в этаноле приводит к образованию поверхностных соединений  $\text{YBr}_3$ ,  $\text{BaBr}_2$  и  $\text{CuBr}$ .<sup>52</sup> Методом сканирующей электронной микроскопии не было выявлено изменений в морфологии поверхности после химического травления. Существенно, что указанная обработка повышает стойкость поверхности к воздействию атмосферных газов.

Интересные результаты были получены при бомбардировке поверхности ВТСП-пленок ионами аргона и кислорода. Бомбардировка ионами аргона с энергией 500 эВ приводит к сильному повреждению поверхностного слоя.<sup>23,53</sup> С поверхности удаляются преимущественно атомы кислорода, вследствие чего медь восстанавливается (при сохранении нейтрального баланса зарядов). Эти повреждения непосредственно влияют на кислородные вакансии и вызывают разупорядочение атомов в приповерхностном слое. При этом характеристики сверхпроводимости пленок резко ухудшаются. Однако после отжига в чистом кислороде первоначальные свойства пленок полностью восстанавливаются.

Совершенно другая картина наблюдается<sup>54</sup> при бомбардировке поверхности ВТСП-материала ионами кислорода. В этом случае скорость травления поверхности выше, чем при бомбардировке аргоном. После непродолжительной бомбардировки зависимость температуры перехода пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в сверхпроводящее состояние от продолжительности времени травления проходит через максимум с  $\Delta T = 2$  К, затем стремится к исходному значению.

Следовательно, очистка поверхности ВТСП-материала бомбардировкой ионами кислорода предпочтительнее очистки ионами аргона. Механизм влияния ионов кислорода с высокой энергией на температуру сверхпроводящего перехода до конца не ясен. Однако можно предположить, что при бомбардировке ионами  $\text{O}^-$  изначально обедненный кислородом поверхностный слой принудительно насыщается им, что и способствует образованию сверхпроводящей фазы.

Скрайбирование керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (механическая очистка поверхности), хотя и понижает уровень загрязнения посторонними молекулами, но серьезно повреждает поверхность.<sup>55</sup> Исследование последней методом отражательной спектроскопии характеристических потерь электронов показало наличие в приповерхностной области избытка атомов бария и кислорода при несущественном выходе на поверхность медь-кислородных плоскостей. Это объясняется тем, что скрайбирование вызывает главным образом раскол микрокристаллов по межгранулярным границам или по плоскостям Ba—O. Помимо этого происходит преимущественная диффузия комплексов Ba—O по поверхности.

Следует обратить внимание на природу и структуру поверхностных адсорбционно-активных центров ВТСП-материалов, способных хемосорбировать инондные молекулы. Как показали ранние исследования,<sup>56</sup> структура реальной поверхности оксидных полупроводников и диэлектриков достаточно сложна. Природа адсорбционно-активных цент-

ров обусловлена состоянием кислорода в приповерхностной области: недостаток или избыток кислорода приводит к образованию соответственно электронодонорных или электроноакцепторных активных центров.

При изучении керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  на ее поверхности были обнаружены активные центры, состоящие из катионов  $\text{Cu}^+$  и кислородной вакансии ( $\square$ , дырка), являющейся акцептором электрона.<sup>57</sup> При комнатной температуре активный центр типа  $[\text{Cu}^+, \square]$  стабилизируется полем упругих напряжений дислокаций или границами двойниковой структуры.<sup>58</sup> При 400 К начинается диффузия межузельных ионов  $\text{O}^-$  к стокам (дыркам или выходам дислокаций) на поверхности. Захват иона  $\text{O}^-$  кислородной вакансии приводит к образованию электронейтрального кислорода и свободного электрона. Часть ионов  $\text{O}^-$ , достигая поверхностных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  может передавать им дырку, при этом, вероятно, образуется  $\text{Cu}^{3+}$ . Дальнейшая эволюция активного центра при 580 К связана с миграцией из объема нейтрального кислорода, который «катализирует» распад центра  $[2\text{Cu}^{3+}, 2\text{O}^{2-}]$ , сопровождающийся эмиссией ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  к поверхности. Исчезновение из решетки биполяров  $\text{O}_2^-$  (локальных дырочных пар) уже после первого цикла прогрева в вакууме при 623 К делает невозможным переход этой керамики в сверхпроводящее состояние при  $T > 77.4$  К.

Эволюция состояния кислорода на поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при низких температурах была изучена в работе<sup>59</sup>, где регистрировали трансформацию рентгеновского фотоэмиссионного спектра  $\text{O}(1s)$  при понижении температуры от 300 до 110 К. При 110 К ион  $\text{O}^-$  в приповерхностной области димеризуется, образуется димер  $\text{O}_2^{2-}$ , но степень окисления ионов меди сохраняется прежней. Параллельно возрастает поверхностная электропроводность.

### III. Влияние адсорбции и интеркаляции простых веществ на свойства высокотемпературных сверхпроводников

Интеркаляция простых молекул в ВТСП-керамику сопровождается разнообразными физико-химическими превращениями: замещением узловых атомов кристаллической решетки, внедрением посторонних молекул в межузельное пространство, диффузией молекул по границам гранул керамики и образованием прочных химических связей на поверхности.

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные пока не позволяют сделать однозначный вывод о природе взаимодействия небольших молекул с материалом сверхпроводника.

Например, считают, что низкотемпературная адсорбция молекул на оксидах, как правило, носит физический характер, а потому является неспецифической и незначительно зависит от наличия центров адсорбции и электронного состояния поверхности. Физическая адсорбция может привести лишь к небольшим изменениям заряда поверхности и колебательных мод поверхностных атомов. Однако в действительности адсорбция некоторых молекул на ВТСП-материале в области температур  $T < 300$  К влияет на его сверхпроводимость, что невозможно объяснить простой физической адсорбцией. Как правило, в этих случаях наблюдаются изменения характеристик сверхпроводимости связываются с явлениями интеркаляции, или внедрения молекул в структуру. Возможность интеркаляции и химического взаимодействия простых газов с ВТСП-материалами при высоких температурах ( $> 473$  К) надежно установлена и не вызывает сомнений (см. ниже).

#### 1. Влияние кислорода

Кислород играет особенно важную роль в формировании структуры перовскитоподобных сложных оксидных мате-

риалов и при переходе их в сверхпроводящее состояние. Помимо этого молекула кислорода является парамагнитной частицей, адсорбция которой на поверхности сверхпроводника может непосредственно влиять на его сверхпроводящие свойства. Технология получения ВТСП-материалов и роль кислорода в образовании сверхпроводящей фазы хорошо освещены в литературе. Способы взаимодействия кислорода с ВТСП-материалом в процессе синтеза и при высокотемпературной обработке столь многообразны, что несмотря на большое число опубликованных работ, это явление до сих пор остается недостаточно изученным, так как проблема нестехиометрии по кислороду и связанный с ней круг явлений для систем  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z + \text{O}_2$  ( $\text{R}$  — редкоземельный элемент) исключительно сложны.<sup>60</sup> Мы остановимся лишь на основных аспектах таких взаимодействий.

Одним из первых отечественных обзоров, посвященных роли кислорода в ВТСП-материалах, была работа<sup>61</sup>. На конечной стадии синтеза оксид  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  насыщается кислородом. При получении плотной керамики этот процесс достаточно затруднен, особенно когда речь идет о синтезе высокооксидированных образцов ( $x \rightarrow 0$ ). В работе<sup>62</sup> была исследована кинетика окисления керамических образцов различной плотности при температуре 773 К. Оказалось, что медленное поглощение кислорода плотной керамикой связано с переходом реакции из диффузионного режима в кинетический в результате накопления в материале значительных упругих напряжений. Термодинамическая оценка показала, что энергия упругих взаимодействий при поглощении кислорода плотной керамикой может влиять на кинетику окисления только в том случае, если в базовых плоскостях существуют ионы кислорода двух типов — сильно и слабо связанные с решеткой.

В работе<sup>63</sup> процесс диффузии кислорода в керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  описан в рамках одномерной диффузионной модели. Полученные уравнения хорошо отражают экспериментальные данные по кинетике кислородного обмена. В процессе диффузии кислорода в диапазонах температур 423–973 К и давлений кислорода 1.4–10.7 атм трансформация исследуемого материала происходит в три стадии. На первой стадии образуется твердый раствор кислорода в тетрагональной фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .<sup>64</sup> В этом случае коэффициент диффузии описывается аррениусовой зависимостью с энергией активации 0.14 эВ, а предэкспоненциальный множитель зависит от давления кислорода. На второй стадии кислород начинает дифундировать по неупорядоченным цепочкам  $\text{CuO}$  в тетрагональной фазе. При этом коэффициент диффузии также описывается аррениусской зависимостью, но энергия активации составляет 0.6 эВ, а предэкспоненциальный множитель уже не зависит от давления кислорода. На третьей, заключительной стадии, в процессе превращения тетрагональной фазы в ромбическую, коэффициент диффузии становится меньше, чем в тетрагональной фазе, и постепенно уменьшается до нуля по мере перехода к идеальной ромбической фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Дальнейшие систематические исследования процесса десорбции кислорода из керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при высоких температурах показали,<sup>65,66</sup> что этот процесс протекает, по-видимому, по иному механизму. Более подробно основные положения этого механизма будут описаны ниже, а пока отметим, что адсорбция молекуллярного кислорода на поверхности ВТСП-материала протекает по диссоциативному, а десорбция — по ассоциативному механизмам. Атомы кислорода занимают вакантные места —  $\text{O}(1)$  или  $\text{O}(5)$  — в приповерхностном слое кристаллической решетки. В процессах адсорбции–десорбции на керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  обмен и транспорт кислорода осуществляются, вероятно, с участием кислородных вакансий по эстафетному механизму.

Методом термопрограммированной десорбции в интервале температур 600–950 К была исследована кинетика выделения кислорода из керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92-x}$  с  $x < 0.54$ .<sup>65</sup> При  $T < T_m$  ( $T_m$  — температура, отвечающая положению максимума пика десорбции) скорость десорбции достаточно хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка, которое формально соответствует ассоциативной десорбции. Для кислороддефицитных образцов с  $x < 0.25$  характерен заметный рост энергии активации, сопровождающийся одновременным увеличением предэкспоненциального множителя, что означает наличие компенсационного эффекта.

Многие авторы считают (см., например,<sup>26, 67–69</sup>) основным препятствием для выхода кислорода из ВТСП-материала поверхностный потенциальный барьер. В работе<sup>69</sup> убедительно показано, что природа этого барьера определяется энергетическими параметрами поверхности. Так, после напыления нескольких монослоев серебра на поверхность керамического образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  скорость десорбции кислорода увеличивалась, а энергия активации десорбции понижалась на  $0.2 \pm 0.03$  эВ. Изменение свойств поверхности не должно отражаться на скорости десорбции кислорода, если лимитирующей стадией этого процесса является диффузия кислорода в гранулах. По данным УФ-фотоэлектронной спектроскопии при напылении серебра работа выхода электрона с поверхности иттриевой керамики уменьшается на 0.3 эВ, что, по мнению авторов статьи<sup>69</sup>, понижает поверхностный энергетический барьер. Результаты этого эксперимента свидетельствуют также о том, что барьер действительно имеет энергетическую природу, а не является следствием образования конкретной структуры на поверхности. В работах<sup>70, 71</sup> наблюдалось снижение температуры, при которой кислород начинает входить в керамику после ее «мягкой» обработки молекулярным водородом. Это тоже свидетельствует о важной роли поверхностных барьеров. Температура вхождения кислорода в ВТСП-керамику уменьшалась также после термовакуумной обработки,<sup>72</sup> и после контакта с плазмой.<sup>73</sup>

Ряд параметров, характеризующих поверхностный потенциальный барьер для выхода атомов кислорода, был определен в работе<sup>74</sup>. Методом изотопного обмена кислорода между газовой фазой и поверхностью монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в условиях изохронного и изотермического отжига образцов установлено, что энергия активации десорбции кислорода составляет 1.08 эВ. По мнению авторов, это указывает на некоторую предпочтительность сорбционного механизма формирования поверхностного барьера при изотопном обмене. Однако в рамках проведенного исследования невозможно сделать однозначный вывод о природе поверхностного барьера. Использование вместо монокристаллов поликристаллических образцов не влияет на основные результаты.

Деградация ВТСП-материалов при комнатной температуре в присутствии паров воды сопровождается потерей кислорода из ВТСП-фазы. Слой воды, адсорбированный на поверхности сверхпроводника, по-видимому, способствует ускорению процессов обмена кислородом между ВТСП-материалом и окружающей газовой средой. Эти процессы были исследованы в работах<sup>75, 76</sup>. В работе<sup>75</sup> подтвержден факт десорбции кислорода при комнатной температуре из керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , покрытой слоем адсорбированной воды. При этом на поверхности основной ромбической фазы  $\text{O}_1$  образуется модифицированная ромбическая фаза  $\text{O}_{\text{II}}$  с  $T_c = 60$  К. Количество фазы  $\text{O}_{\text{II}}$  возрастает с увеличением степени гидратации материала и убывает после отжига образца при 913 К.

Низкотемпературный обмен кислородом между керамикой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и газовой фазой контролируется поверхностным потенциальным барьером. По-видимому, адсорбированный слой молекул воды существенно понижает этот

барьер. В то же время теоретически показано,<sup>77</sup> что внутри «каналов» кристаллической решетки  $[1/2, b, 0]$ , которые можно рассматривать как кислородную подрешетку, диффузия ионов кислорода  $\text{O}^{n-}$  происходит без активации и не лимитирует окислительно-восстановительные процессы. В работе<sup>76</sup> подтверждена гипотеза о высокой подвижности кислорода в решете  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при низких температурах. Отметим, что высокая подвижность кислорода может быть связана и с иным механизмом. На основании термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов, а также измерения электропроводности была предложена схема восстановления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при комнатной температуре, согласно которой диффузия кислорода в ромбической фазе рассматривается как безактивационный процесс. В зависимости от давления паров воды изменяется и стадия, лимитирующая скорость кислородного обмена. При  $p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 760$  Па обмен кислородом между  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и газовой фазой затруднен из-за наличия поверхностного барьера из хемосорбированной воды. В интервале  $250 < p_{\text{H}_2\text{O}} < 760$  Па скорость восстановления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  лимитируется стадией диффузии анионов  $\text{O}^{n-}$  через слой физически адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а в интервале  $80 < p_{\text{H}_2\text{O}} < 250$  Па движению анионов  $\text{O}^{n-}$  препятствуют границы двойникования. При наиболее низкой влажности ( $p_{\text{H}_2\text{O}} < 80$  Па) все упомянутые выше факторы перестают действовать, и скорость восстановления становится больше  $0.15 \text{ мас.\%}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Однако при этом на поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  через некоторое время образуется слой тетрагональной фазы, который не пропускает ионы кислорода при низких температурах.

Проведенное в работе<sup>66</sup> исследование обмена изотопами кислорода  $^{18}\text{O}$  газовой фазы и  $^{16}\text{O}$  керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  в интервале температур 293–923 К было направлено на выявление природы лабильного кислорода, играющего важную роль в процессах гетерогенного окисления. Максимальное изотопное замещение кислорода при 923 К достигало  $3.8 \pm 0.3$  а.е. в расчете на формульную единицу купрата. Было высказано предположение о практическом полном замещении цепочечного ( $\text{O}(1)$ ) и мостикового ( $\text{O}(4)$ ) атомов кислорода в кристаллической решетке купратов. Следовательно, лабильный кислород, который, по-видимому, принимает участие в каталитических процессах окисления на поверхности данной керамики при  $T > 800$  К, локализуется именно в этих позициях.

Неравнценность положения атомов кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$  и в плоскости  $ab$  обусловлена ромбической структурой кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Согласно экспериментальным данным<sup>78–81</sup> и теоретическим расчетам,<sup>82</sup> энергия активации обмена кислородом между позициями  $\text{O}(3)$  и  $\text{O}(2)$  (см. рис. 1, б) равна соответственно  $E_a^{\text{O}(3)} = 1.02$  эВ и  $E_a^{\text{O}(2)} = 1.18$  эВ. Переход из положения  $\text{O}(3)$  в положение  $\text{O}(2)$  совершается с энергией активации

$$E_a^{\text{O}(3)} = E_0 - \Delta E,$$

а из  $\text{O}(3)$  в  $\text{O}(2)$  — с энергией

$$E_a^{\text{O}(2)} = E_0 + \Delta E.$$

Разность между этими энергиями —  $2\Delta E = 0.16$  эВ — объясняют неравнценностью позиций кислорода  $\text{O}(3)$  и  $\text{O}(2)$  в ромбической решетке, где длина связи кислород–медь вдоль оси  $a$  больше, чем вдоль оси  $b$ . Соотношение занятости этих положений кислородом в первом приближении описывается уравнением Больцмана

$$\frac{N_0^{\text{O}(3)}}{N_0^{\text{O}(2)}} = \exp\left(-\frac{2\Delta E}{kT}\right),$$

а величина кислородного индекса — равенством

$$x = N_0^{\text{O}(3)} + N_0^{\text{O}(2)} - 1.$$

В работе<sup>83</sup> особенности упорядочения кислорода в материале  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x \approx 0.1$ ) были изучены методами просвечивающей электронной спектроскопии и электронной микродифракции. Вблизи температуры перехода в сверхпроводящее состояние в кристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  происходит процесс упорядочения кислорода, сопровождающийся увеличением параметра ромбичности

$$R = \frac{|a - b|}{a + b}.$$

Полученные результаты свидетельствуют о способности атомов кислорода диффундировать в кристалле даже при температуре жидкого азота.

По результатам измерений упругой релаксации в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в диапазоне температур 283–1073 К найдены значения энергии активации обмена кислородом между положениями O(4) и O(5) (см. рис. 1, б)

$$E_a = 1.07 \text{ эВ}$$

и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для коэффициента самодиффузии кислорода

$$D_0 = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

при различных парциальных давлениях кислорода.<sup>78</sup> С увеличением содержания кислорода в керамике энергия активации уменьшается. Более подробную информацию о величине  $E_a$  и  $D_0$  можно найти в работе<sup>60</sup>.

Фазовая стабильность купратов меди непосредственно связана с процессами диффузии лабильного кислорода. На основе кулонометрического титрования разработана новая прямая методика изучения кинетики процессов окисления–восстановления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и определения коэффициентов диффузии кислорода в различных условиях.<sup>84</sup> Экспериментально обнаружено, что коэффициент диффузии кислорода в образцах при постоянной температуре монотонно понижается по мере уменьшения  $x$  от 0.8 до 0.1. По мнению авторов, это явление можно объяснить вакансационным механизмом диффузии кислорода. Температурная зависимость измеренных коэффициентов диффузии описывается уравнением Аррениуса; она хорошо согласуется с полученными ранее результатами (см., например, обзор<sup>20</sup>). Продолжением этих исследований стала работа<sup>85</sup>, в которой определены границы фазовой стабильности соединений  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $R = \text{Y}, \text{Nd}$ ) в широкой области парциальных давлений кислорода. При  $R = \text{Nd}$  граница стабильности лежит в области более высоких температур, чем при  $R = \text{Y}$ . Это объясняется уменьшением энергии отталкивания между ионами кислорода из-за увеличения расстояния между ними ввиду большого ионного радиуса  $\text{Nd}^{3+}$ . Найдены зависимости параметров диффузии ( $D_0, E_a$ ) от индекса нестехиометрии по кислороду ( $x$ ) и от парциального давления кислорода. В ромбической фазе диффузия кислорода протекает быстрее, чем в тетрагональной. Даны практические рекомендации по уменьшению вероятности образования микротрещин, улучшению контактов между кристаллитами и сокращению продолжительности низкотемпературного отжига в процессе окисления ВТСП-керамики на конечной стадии ее синтеза.

Исследование окисления керамики состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в полигермических условиях показало, что температурная зависимость скорости окисления имеет аррениусовский вид, а энергия активации этого процесса монотонно изменяется по мере роста  $x$ .<sup>86</sup> В диапазонах  $0.2 < x < 0.3$  и  $0.6 < x < 0.7$  зависимость  $E_a(x)$  имеет характерные изломы. Авторы считают, что это тесно связано с изменением механизма процесса упорядочения ионов кислорода в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . В первом случае изменение механизма окисления вызвано тем, что 1/9 часть всех кислородных вакансий, находящихся в планарных плоскостях, оказывается занятой и их дальнейшее хаотическое заполнение становится невозможным. Вто-

рой излом, скорее всего, соответствует переходу тетрагональной фазы в ромбическую.

В работе<sup>87</sup> диффузию кислорода в  $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  изучали по изменению электропроводности образца в диапазоне температур 300–1000 К. Скорость десорбции кислорода из  $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  была значительно меньше, чем из чистой фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , причем она уменьшалась с увеличением  $y$ . Количество носителей заряда в исследованных керамиках контролировалось содержанием кислорода и не зависело от концентрации Pr.

В работе<sup>88</sup> рассмотрены закономерности термодеструкции ВТСП-материалов. На основе моделей псевдохимических реакций с учетом образования точечных дефектов на ионах меди и кислородных вакансиях предложены аналитические выражения для зависимости степени нестехиометрии по кислороду от температуры и давления. Установлено, что кинетика термодеструкции высокотемпературных сверхпроводников описывается уравнениями цепного образования зародышей.

При исследовании процессов выделения кислорода из керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в условиях термодесорбции в вакууме ( $10^{-5}$  Па) обнаружены три характерные температурные области выделения кислорода с максимумами при 517, 673 и 932 К.<sup>89</sup> Первая область соответствует потере хемосорбированного и слабосвязанного кислорода, вторая — фазовому переходу керамики из ромбической в тетрагональную фазу с разрывом связей  $\text{O}-\text{Cu}(\text{III})$ , третья — распаду этой фазы на купраты иттрия и бария и оксиды меди с разрывом связей  $\text{O}-\text{Cu}(\text{II})$ . В работе<sup>90</sup> выполнен термогравиметрический анализ керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в вакууме в области температур до 1273 К и обнаружены две температурные области (673–873 и 1173–1233 К), в которых происходит уменьшение массы образца, обусловленное потерей кислорода. Первая область соответствует обратимой потере кислорода, которую связывают с изменением степени окисления меди  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ , вторая — необратимой потере кислорода, сопровождающейся разрушением перовскитной структуры керамики и образованием купратов бария и иттрия.

Отжиг керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в вакууме при  $10^{-3}$  Па и 1073 К вызывает разрушение ромбической структуры.<sup>91</sup> При этом из каждой элементарной ячейки в среднем удаляется до двух атомов кислорода, и керамика приобретает состав, отвечающий формуле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Кислород полностью удаляется из позиций O(4) (один атом на ячейку) и частично из других позиций (см. рис. 1, б). Степень окисления третьей части всех ионов меди становится равной единице. Отжиг образца на воздухе при 773 К приводит к интеркаляции кислорода в кристаллическую структуру материала, причем общее число атомов кислорода в расчете на элементарную ячейку достигает шести.

Процесс изотермического окисления керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  состоит из двух стадий: диффузионно-контролируемой и «медленной», в которой оксид находится в равновесии с газовой фазой. В работах<sup>92, 93</sup> исследован эффект ступенчатого возрастания величины  $x$  со временем на «медленной» стадии процесса. Такое ступенчатое изменение  $x$  связано со структурным превращением тетрагональной фазы в ромбическую, в результате чего в кристалле создаются механические напряжения, а затем происходит их релаксация. Этот эффект достаточно хорошо описывается в рамках модели, которая помимо параметров  $T$  и  $\rho_{\text{O}_2}$  учитывает упругую энергию межкристаллитного взаимодействия. Кинетические закономерности окисления керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в диапазоне температур 748–873 К объясняли<sup>94</sup> на основе представлений, согласно которым в тетрагональной фазе купрата диффузия кислорода протекает по вакансиям O(4) и O(5) и является термически активированной, а в орторомбической фазе — по особым «каналам» структуры и не требует термической активации. При этом

миграция кислорода в ромбической фазе контролируется взаимодействием окислителя с границами доменов.

Исследование термической стабильности ромбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в вакууме и в атмосфере кислорода показало, что в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па переход ромбической фазы в тетрагональную происходит при  $973\text{ K}$ .<sup>95</sup> С увеличением давления кислорода до 1 Па температура перехода возрастает до  $1073\text{ K}$ , а в атмосфере чистого кислорода при давлении  $10^5$  Па эта величина составляет уже  $1173\text{ K}$ . В работе<sup>96</sup> приведена фазовая диаграмма, характеризующая изменение температуры перехода ромбической фазы в тетрагональную в зависимости от давления кислорода.

Диффузионные процессы в тонких сверхпроводящих пленках протекают не так, как в массивных керамических материалах и монокристаллах. Методом измерения электрического сопротивления в изобарных и изотермических условиях в диапазоне температур  $650$ – $1050\text{ K}$  была исследована диффузия кислорода в тонких epitаксиальных пленках  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>97</sup> Быстрая диффузия кислорода осуществляется преимущественно по дефектам, расположенным вдоль оси  $c$ , с низкой энергией активации. В плоскости  $ab$  происходит химическая диффузия по вакансиям. Коэффициент диффузии  $D$  в пленках толщиной больше 10 нм при температуре  $830\text{ K}$  для плоскости  $ab$  составляет  $\sim 10^{-13}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Термическая активация диффузионного процесса хорошо описывается аррениусовой зависимостью и не зависит от толщины пленки. При давлениях кислорода порядка  $10^2$  Па энергия активации составляет 1.5 эВ. Однако при толщине пленки меньше 10 нм диффузия кислорода вдоль оси  $c$  затруднена из-за влияния промежуточного слоя на границе раздела сверхпроводящая пленка – подложка.

Актуальность установления механизма влияния кислорода на параметры сверхпроводимости связана с необходимостью решения вопроса о природе сверхпроводящего состояния.

В работе<sup>98</sup> посредством термодинамического моделирования разработаны методы определения величин  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$ ,  $C_p^\circ_{298}$  и оценки верхнего предела температуры перехода в сверхпроводящее состояние ВТСП-систем  $\text{Y}–\text{Ba}–\text{Cu}–\text{O}$ . В интервале температур  $200$ – $500\text{ K}$  содержание кислорода резко уменьшается, что полностью согласуется с температурными зависимостями концентрации  $\text{Cu}^{3+}$  в изученных растворах. Изменения концентрации  $\text{Cu}^{3+}$  (в ат.%) в зависимости от индекса  $x$  для всех растворов в интервале  $100$ – $900\text{ K}$  описываются линейными уравнениями. Например, для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

$$[\text{Cu}^{3+}] = -433.866 + 66.71538z, \quad (1)$$

где  $z \geqslant 6.5$ .

Прямое сопоставление получаемых концентраций  $\text{Cu}^{3+}$  со значениями  $z$  для реальных сверхпроводников является некорректным, так как структуры сверхпроводника и модельного раствора, согласно принятым условиям расчета, должны быть разными. Однако авторы дают ряд рекомендаций, касающихся возможности использования полученных результатов для изучения реальных сверхпроводников. Для сверхпроводящей системы  $\text{Y}–\text{Ba}–\text{Cu}–\text{O}$  предложено уравнение, связывающее концентрацию  $\text{Cu}^{3+}$  с температурой сверхпроводящего перехода (в К),

$$T_c = 45.32265 + 1.4333[\text{Cu}^{3+}]. \quad (2)$$

Погрешность определения  $T_c$  по уравнению (2) весьма значительна, поскольку в условиях синтеза получаемые сверхпроводящие фазы обычно термодинамически нестабильны. Корреляционные уравнения (1) и (2), по-видимому, могут быть полезными для грубой оценки  $T_c$ , если известен индекс  $z$ .

Использование модели Ленгмюра–Маклина позволило уточнить численные значения коэффициентов диффузии кислорода в порошкообразных образцах сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при различных температурах.<sup>99</sup> Завышенные величины, полученные для порошков с диаметром частиц 100 мкм, авторы объясняют существованием «легких путей» для диффузии — трещин, границ зерен и др., роль которых особенно возрастает при больших (по сравнению с размером отдельных кристаллитов сверхпроводника) размерах частиц.

Физико-химическая природа растворения кислорода и упорядочения кислородных вакансий, определяющих сверхпроводящие свойства керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , исследована в работе<sup>100</sup>. Показано, что раствор кислорода в керамике в определенной степени сопоставим с идеальным газом фермионов (т.е. подчиняется распределению Ферми–Дирака), что существенно отличается от распространенных представлений о «регулярном» характере твердых растворов. Авторы считают, что упорядочение кислородных вакансий в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , которое обеспечивает высокотемпературную сверхпроводимость, является следствием структурных превращений по механизму, связанному с эффектом Яна–Теллера, а не взаимодействия (отталкивания) атомов растворенного кислорода.

В работе<sup>101</sup> изучено выделение кислорода из керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-y}\text{Ba}_y\text{CuO}_x$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  в вакууме ( $10^{-4}$  Па) при нагреве образцов до  $1173\text{ K}$ . При  $773$ – $923\text{ K}$  наблюдалось выделение кислорода из иттриевой и таллиевой керамик. Из висмутовых и лантановой керамик в рассмотренном интервале температур кислород не выделялся. Согласно данным исследования<sup>89</sup>, выделение кислорода из системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  в вакууме происходит только в интервале температур  $1223$ – $1323\text{ K}$ .

Термогравиметрический анализ показал,<sup>102</sup> что керамика  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$  содержит сверхстехиометрический кислород: образец, приготовленный в атмосфере кислорода, имеет состав  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11.38}$ . Авторы связывают наличие избыточного кислорода с присутствием ионов меди в высокой степени окисления ( $\text{Cu}^{3+}$ ). Это наблюдение находит подтверждение и в других работах.<sup>103</sup>–<sup>105</sup>

Существенное увеличение температуры перехода керамики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  в сверхпроводящее состояние наблюдалось после ее отжига в атмосфере кислорода.<sup>106</sup> Параллельное исследование методом рамановской спектроскопии показало, что кислород входит в слои  $\text{Bi}–\text{O}$ , а увеличение  $T_c$  связано с обменом кислорода между слоями  $\text{Bi}–\text{O}$  и  $\text{Cu}–\text{O}$  (см. рис. 1, *c*).

Авторами настоящего обзора изучено влияние низкотемпературной ( $77.4$ – $100\text{ K}$ ) адсорбции  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$  на сверхпроводимость тонкой пленки  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>107</sup> Все эксперименты были выполнены *in situ* в адсорбционном реакторе, помещенном в датчик измерителя магнитной восприимчивости. Температурную зависимость действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости —  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  — регистрировали после напуска очередной порции газа в реактор при  $77\text{ K}$ . Все перечисленные газы влияли на форму кривой  $\chi'(T)$  вблизи температуры  $T_c$  и «сдвигали» максимум кривой  $\chi''(T)$  в низкотемпературную область. С увеличением количества напускаемого аргона или азота полуширина пика  $\chi''(T)$  уменьшалась, а при введении кислорода увеличивалась, что означало соответственно увеличение и уменьшение критических токов в сверхпроводящей пленке при возрастании степени ее покрытия молекулами газа. Влияние газов носило обратимый характер: удаление адсорбированных молекул путем вакуумирования или продувки гелием при комнатной температуре приводило к полному восстановлению первоначальной формы кривых  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$ .

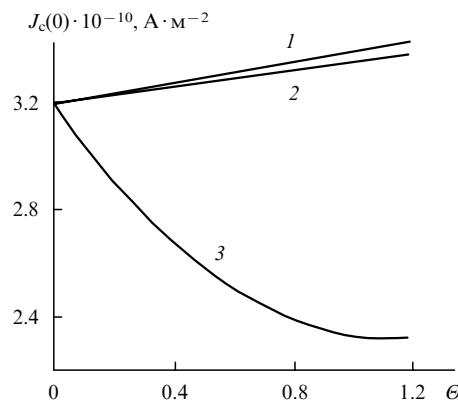


Рис. 3. Зависимость  $J_c$ , экстраполированной к 0 К, от степени заполнения поверхности пленки  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  молекулами  $\text{N}_2$  (1),  $\text{Ar}$  (2) и  $\text{O}_2$  (3).<sup>107</sup>

В работе<sup>107</sup> путем сопоставления экспериментальных кривых  $\chi''(T)$  с результатами теоретического расчета гистерезисных потерь, возникающих в тонких сверхпроводниках,<sup>108, 109</sup> были найдены экстраполированные к 0 К плотности критических токов  $J_c(0)$  и зависимость последних от степени покрытия поверхности молекулами адсорбированного газа (рис. 3). При адсорбции аргона и азота наблюдалось небольшое увеличение  $J_c(0)$ , а при адсорбции кислорода — уменьшение этого параметра. В то же время температура перехода в сверхпроводящее состояние при возрастании степени заполнения поверхности не изменялась, увеличивалась лишь «размытие» этого перехода вблизи  $T_c$ .

Уменьшение плотности критического тока в случае низкотемпературной адсорбции кислорода связано с влиянием парамагнитной молекулы  $\text{O}_2$  на транспортные характеристики межгранулярных прослоек. Действительно, напряженность магнитного поля на расстоянии от места адсорбции молекулы кислорода, равном диаметру этой молекулы, составляет  $\sim 10$  Тл. Такой величины поля вполне достаточно для полного нарушения сверхпроводимости межгранулярных прослоек. Наблюдаемое относительно небольшое уменьшение плотности критического тока, по-видимому, обусловлено тем, что места адсорбции молекул кислорода находятся от сверхпроводящей фазы на расстояниях, значительно превышающих размер самой молекулы из-за наличия, например, «буферного» несверхпроводящего слоя оксидов на поверхности пленки.

«Размытие» сверхпроводящего перехода в результате низкотемпературной адсорбции кислорода, аргона или азота можно объяснить многими причинами. Одной из наиболее вероятных является встраивание молекул этих газов непосредственно в кристаллическую решетку материала. Подобная гипотеза высказывалась уже давно (см. ниже) и была в какой-то степени проверена экспериментально при адсорбции аргона.<sup>110</sup> По-видимому, процесс встраивания простых молекул в поликристаллические ВТСП-оксиды при низких температурах облегчается из-за наличия многочисленных дефектов и кислородных вакансий в кристаллической решетке этих материалов. В частности, на высокую дефектность поверхности указывают результаты экспериментов по исследованию фотоэмиссии электронов с поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,<sup>111</sup> которые показали, что при раскальвании керамики решеточный кислород мгновенно уходит с поверхности даже при температуре кипения жидкого азота.

Аналогичное изменение характеристик сверхпроводимости было зарегистрировано при низкотемпературной адсорбции кислорода на керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>112</sup> При 77.4 К такая адсорбция приводит к сильному понижению транспортного критического тока. Амплитуда изменений была значительно больше, чем в случае сверхпроводящей пленки,

и это, по-видимому, обусловлено наличием в керамическом образце большого числа слабых связей между гранулами.

## 2. Влияние водорода

Особенности взаимодействия водорода с металлооксидными сверхпроводниками обусловлены прежде всего присутствием в анионной подрешетке ионов  $\text{O}^{2-}$ , а также  $\text{O}^-$  и, возможно,  $\text{O}^0$ , с которыми водород легко вступает в химическую связь, образуя ионы  $\text{OH}^-$  или молекулы воды.<sup>113</sup> Проникнув в кристаллическую решетку ВТСП-материала, водород взаимодействует с ионами металлов, изменения эффективную степень их окисления. Все эти изменения прямо или косвенно сказываются на концентрации дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  и, как следствие, на температуре перехода в сверхпроводящее состояние.

В работе<sup>114</sup> методом дифракции нейтронов изучали адсорбцию водорода на керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в интервале от 333 до 593 К. При низких температурах водород адсорбируется преимущественно на границах гранул, но выше 493 К он начинает вступать в химические реакции с материалом сверхпроводника. Адсорбция водорода при повышенных температурах приводит к частичной аморфизации  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с выделением значительного количества металлической меди. По данным исследования<sup>115</sup>, после обработки керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  водородом при 393–473 К происходит сильное уменьшение низкополевой магнитной восприимчивости и подавление магнитного гистерезиса в больших полях. При этом температура перехода в сверхпроводящее состояние не изменяется. Авторы объясняют подавление магнитных свойств ВТСП-материалов образованием гидридов металлов в межгранулярных прослойках, а неизменность  $T_c$  стабильностью сверхпроводимости монокристаллов керамического сверхпроводника.

Авторы работ<sup>116, 117</sup> обрабатывали водородом керамику  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при давлениях 1.3–10.0 кПа и температурах 393–483 К. После этого температура перехода в сверхпроводящее состояние не изменялась. Однако образование гидридных и гидроксидных фаз (например,  $\text{CuH}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др.) на поверхности гранул приводило к уменьшению доли сверхпроводящей фазы, модификации джозефсоновских контактов, увеличению их электрического сопротивления и уменьшению переколяционной проводимости.

В работе<sup>118</sup> впервые обнаружено, что зависимость критического тока  $I_c$  от количества поглощенного водорода керамикой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  имеет немонотонный характер и проходит через максимум при малых концентрациях последнего. Положение максимума зависит от плотности образца и коррелирует с положением минимума на кривой электросопротивления. На основании полученных результатов был сделан вывод, что при малых концентрациях поглощенного водорода проводимость межгранулярных прослоек улучшается благодаря восстановлению оксидов водородом, которое способствует образованию металлической меди и уплотнению слоев между гранулами, а также появлению дополнительной ионной проводимости, обусловленной наличием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Параметры сверхпроводимости керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  сильно зависят от концентрации кислорода в решетке материала. Известно, что кислороддефицитная керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  является полупроводником и проявляет антиферромагнитные свойства, а переокисленная керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с антиферромагнитными флуктуациями обладает металлическими свойствами. В работе<sup>119</sup> изучено влияние внедрения водорода в керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с различным содержанием кислорода при температуре 441 К в интервале давлений от 1 до 3 атм. Методом мюонного спинового вращения показано, что интеркаляция водорода приводит к магнитному упорядочению атомов меди, причем количество необходимого для этого водорода зависит от

кислородного индекса: чем больше кислорода в керамике, тем больше требуется водорода. Таким образом, интеркаляция водорода формально уменьшает кислородный индекс. При этом на два атома кислорода требуется один атом водорода. Авторы сделали вывод, что водород в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  играет роль донора электронов, уменьшая количество дырок.

В работе<sup>120</sup> была исследована интеркаляция водорода при 473–503 К и давлении 0.9 атм в керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{8+x}$ . Концентрация дырок в сверхпроводнике при интеркаляции водорода уменьшалась из расчета одна дырка на один атом водорода. Кроме того, температура перехода в сверхпроводящее состояние сильно зависела от того, какие позиции в решетке занимает водород. Отсюда был сделан вывод о том, что  $T_c$  в основном определяется подвижностью дырок в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . Это подтверждается результатами изучения керамики  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  методом рентгеновской дифракции.<sup>121</sup> Показано, что водород начинает проникать в кристаллическую структуру материала по плоскостям  $\text{CuO}_2$  при относительно невысоких температурах 393–423 К и давлениях 5–10 кПа. При этом было зарегистрировано сильное уменьшение коэффициента термического расширения образца, которое, как считают авторы, связано с изменением электронной структуры материала и осуществлением перехода металл–диэлектрик вследствие уменьшения концентрации кислородных вакансий.

Более подробный анализ влияния водорода на структуру иттриевой и висмутовых керамик проведен в обзоре<sup>122</sup>. Внедрение водорода приводит к структурным изменениям в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , зависящим от величины кислородного индекса.<sup>123–125</sup> Дальнейшее насыщение керамики водородом приводит к образованию аморфных гидридных фаз, при этом водород занимает межузельные позиции. Возможно образование твердого раствора водорода в керамике, подобного твердым растворам металл–водород.

По данным ЯМР,<sup>126</sup> диффузия водорода в керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  осуществляется по кислородным вакансиям в цепочках Cu–O и вдоль осей  $a$  или  $b$  по междуузлиям в Y-плоскостях. Энергии активации этих процессов составляют 0.29 и 0.25 эВ соответственно. После 3–4-месячной выдержки керамики в атмосфере водорода при комнатной температуре его диффузия завершается, и атомы водорода образуют прочную связь O–H. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  обнаружено, что в гидрированной керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при  $T < 200$  К также происходит диффузия атомов водорода.<sup>127</sup> При температурах от 130 до 92 К атомы водорода локализуются в основном в узлах решетки O(4) и O(5). Методом неупругого рассеяния и дифракции нейтронов получены колебательные спектры атомов водорода в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , обработанной водородом при 373 К.<sup>128</sup> Лишь несколько процентов поглощенного водорода участвует в образовании твердого раствора, причем атомы H занимают октаэдрические позиции, образованные четырьмя атомами Y и двумя атомами Cu в позициях Cu(2) (рис. 4). Остальной водород участвует в образовании аморфной несверхпроводящей фазы.

В работе<sup>129</sup> методами ЯМР и рентгенофазового анализа исследовано поглощение водорода и дейтерия керамиками  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  при 473 К. Внедрение изотопов водорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  приводит к частичному удалению цепочечного кислорода из позиций O(1) и образованию связей O–H. В керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  новые связи не образуются, и изменения параметров решетки с увеличением содержания водорода не наблюдается.

Предварительная обработка иттриевой ВТСП-керамики в вакууме, а затем в водороде при температурах 400–600 К и давлении 2.6 кПа приводила к значительному (на 150 К) понижению температуры вхождения кислорода в тетрагональную фазу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>130</sup> После такой низкотемпературной интеркаляции кислорода образец становился

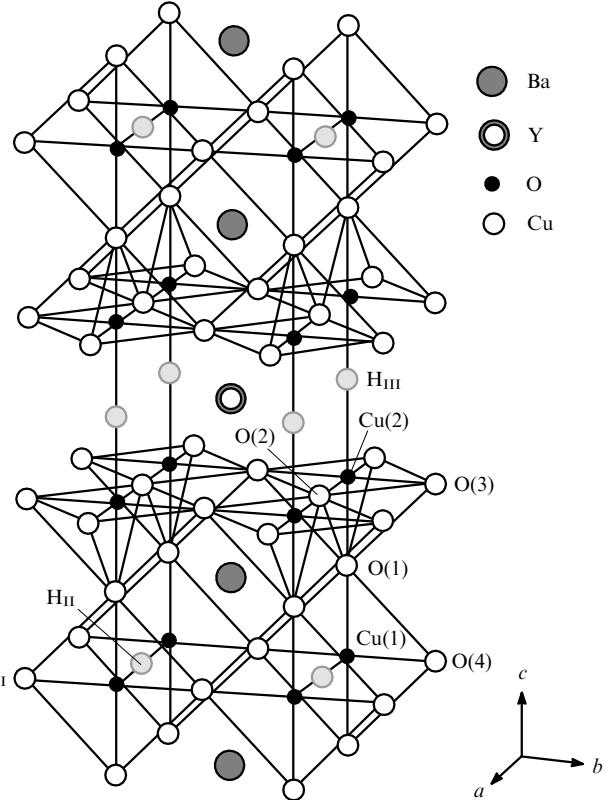


Рис. 4. Возможные позиции локализации атомов водорода в кристаллической решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>138</sup>

сверхпроводящим ( $T_c = 80$  К), «ширина» перехода в сверхпроводящее состояние составляла 15 К. Если обработку образца кислородом проводить при тех же температурах сразу после вакуумирования, то он не будет сверхпроводником. В работе<sup>131</sup> показано, что понижение температуры вхождения кислорода в керамику связано с переходом тетрагональной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при обработке водородом в ромбическую. При этом параметр  $b$  решетки уменьшается, поскольку атомы водорода занимают кислородные вакансии вдоль направления  $b$  в цепочечной плоскости  $\text{CuO}$ . Тем не менее при охлаждении керамики, обработанной только водородом, сверхпроводимость отсутствует вплоть до 4.2 К. Это объясняют<sup>131</sup> малым значением параметра ромбичности  $R$ , который для гидрированной керамики составил  $10^{-3}$ , тогда как в сверхпроводящих иттриевых керамиках он превышает  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Аналогичные изменения физико-химических свойств наблюдали при обработке водородом висмутовых сверхпроводящих оксидов. В работе<sup>132</sup> отмечено уменьшение доли сверхпроводящей фазы и температуры перехода в состояние сверхпроводимости после восстановления монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$  смесью 10%  $\text{H}_2 + 90\%$   $\text{N}_2$  при 673 К. На основании анализа спектров рентгеновского поглощения был сделан вывод, что при восстановлении водородом уменьшается формальная степень окисления меди и понижается число дырок в плоскостях  $\text{CuO}_2$ ; это и является причиной уменьшения  $T_c$ .

С целью исследования влияния обработки водородом на структуру висмутовой ВТСП-керамики образцы выдерживали в токе водорода при 573 К в течение нескольких часов.<sup>133</sup> Измерения электропроводности образцов показали, что при этом керамика полностью теряет сверхпроводимость и становится полупроводником. Гидрирование керамики приводит к уменьшению объема элементарной ячейки — это показали результаты рентгенофазового анализа. Следует

заметить, что при гидрировании иттриевой ВТСП-керамики объем элементарной ячейки, напротив, увеличивается.

Таким образом, характер влияния водорода на свойства ВТСП-материала сильно зависит от режима и температуры обработки. При относительно небольших температурах (до 473 К) водород в основном взаимодействует с поверхностью гранул, образуя аморфные гидридные фазы с участием атомов металлов керамики. В некоторых случаях наблюдается незначительная интеркаляция водорода в кристаллическую структуру материала. Это явление сопровождается деградацией магнитных свойств сверхпроводника и уменьшением транспортного критического тока. Температура перехода в сверхпроводящее состояние изменяется, как правило, ненамного.

При повышении температуры обработки в водороде сверхпроводимость ВТСП-материалов резко падает, вплоть до ее полной потери. Это связано с внедрением водорода в кристаллическую структуру материала, что приводит к изменению  $T_c$ , формальной степени окисления меди и уменьшению концентрации дырок в плоскостях  $\text{CuO}_2$ .

Высокая подвижность водорода в области 400–470 К, обнаруженная в работах<sup>134–136</sup>, дает основания предполагать достаточно высокую протонную проводимость водородсодержащих купратов бария–итрия. Однако изначально высокая металлическая проводимость купратов семейства  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (где Ln — иттрий или другой редкоземельный элемент) сильно «маскирует» более слабую ионную проводимость. Исследования гидрированных купратов общей формулы  $\text{H}_y\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  показали,<sup>137</sup> что их удельное сопротивление возрастает почти на шесть порядков при увеличении водородного индекса  $y$  от 0 до 2 и уменьшается на три порядка при окислении керамики с  $y = 2$ , когда индекс  $x$  изменяется от 0.1 до 0.8.

В одном из последних обзоров, посвященных изучению влияния водорода на ВТСП-материалы,<sup>138</sup> рассмотрены почти все аспекты физико-химического взаимодействия водорода со сверхпроводящими купратами. На рис. 4 представлена кристаллическая структура орторомбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с указанием тех позиций, где, согласно многочисленным исследованиям, локализуются атомы водорода. Как видно из рисунка, интеркаляция атомов водорода происходит по трем основным направлениям — в медь-кислородные мостики, цепочки, а также в кислородные вакансии. При этом проводящие слои  $\text{CuO}_2$  остаются нетронутыми. Следовательно, наблюдаемые изменения электрофизических свойств ВТСП-материалов связаны с перераспределением электронной плотности между слоями  $\text{CuO}_2$  и медь-кислородными цепочками  $\text{O}—\text{Cu}(1)—\text{O}—\text{Cu}(1)—\text{O}$ . Как правило, интеркаляция водорода в ВТСП-материалы подавляет сверхпроводимость, при этом температура сверхпроводящего перехода (за редким исключением) понижается. На рис. 5

приведена зависимость температуры начала перехода  $T_{c,\text{ нач}}$  тонкой пленки  $\text{H}_y\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в сверхпроводящее состояние от содержания водорода  $y$  в элементарной ячейке.<sup>138</sup> При этом ширина перехода возрастает от 0.8 до 6.2 К. Следует отметить, что при содержании водорода  $\sim 0.3$  атома на ячейку наблюдается резкий перегиб кривой, который коррелирует с перегибом зависимости  $T_c$  от содержания кислорода (см. рис. 2). Это, по-видимому, указывает на то, что атомы водорода (донары) активно взаимодействуют с ионами слабосвязанного кислорода (акцепторами электронов), изменения тем самым концентрацию носителей тока в ВТСП-материале.

### 3. Влияние галогенов

Многочисленные исследования влияния кристаллической структуры и степени окисления химических элементов ВТСП-материала на сверхпроводимость показали, что в сверхпроводящем состоянии носителями заряда служат дырки, генетически связанные с  $p$ -состояниями ионов кислорода, и их концентрация является важной характеристикой сверхпроводника.<sup>139, 140</sup> Отсюда следует, что существенную роль в формировании сверхпроводимости играет анионная подрешетка. Одним из путей изменения дефектности анионной подрешетки является ее легирование другими анионами, например, галогенов.

В работе<sup>141</sup> впервые было зафиксировано исчезновение электрического сопротивления при 155 К на образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , синтезированных с использованием в качестве одного из исходных реагентов  $\text{BaF}_2$ . После этой публикации появились многочисленные исследования процессов замещения анионной подрешетки галогенами. Наличие фтора может вызывать как улучшение сверхпроводимости,<sup>142–149</sup> так и ее деградацию.<sup>150, 151</sup> Например, после обработки  $\text{NF}_3$  при 613 К и  $\text{CCl}_4$  при 523–573 К керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  с  $T_c = 65$  К в обоих случаях  $T_c$  возрастала до 90 К.<sup>152</sup> Авторы полагают, что атомы галогенов встраиваются в позиции  $\text{O}(4)$  вдоль цепочек  $\text{CuO}$ , т.е. процесс галогенизации в определенном смысле аналогичен насыщению кислороддефицитной керамики кислородом. Если обработку продолжить, то анионы галогенов займут позиции  $\text{O}(5)$ , но при этом  $T_c$  уже больше не возрастает. Исследовано влияние «мягкого» фторирования на деградацию порошков состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  во влажной атмосфере.<sup>153</sup> Фторирование порошков осуществляли в парах 49%-ной фтористоводородной кислоты при комнатной температуре в закрытом объеме. Электрофизические свойства и сверхпроводимость порошков при этом практически не изменились, но значительно возросла их устойчивость во влажной атмосфере. Авторы работы связывают это явление с тем, что образующиеся фториды  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CuF}_2$  более устойчивы по отношению к воде и препятствуют ее дальнейшему взаимодействию с гранулами сверхпроводника. Присутствие фторида бария в синтезированных керамических таллийсодержащих купратах состава  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , легированных оксидами циркония, гафния, рутения и олова, заметно улучшало их критические параметры.<sup>154</sup> Однако удовлетворительного объяснения влияния фторида бария на свойства таллийсодержащих купрата нет.

Продолжением упомянутой работы стало исследование состава и свойств таллийсодержащих ВТСП-керамик, полученных в присутствии фторидов металлов.<sup>155</sup> Модифицированные таким способом образцы характеризуются более высоким содержанием сверхпроводящей фазы, меньшим размером гранул и более резко выраженным переходом в состояние сверхпроводимости по сравнению с образцами, полученными в тех же условиях, но без добавки фторидов.

Обогащение керамики ( $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ) фтором, осуществляемое добавлением  $\text{CuF}_2$  в процессе синтеза,

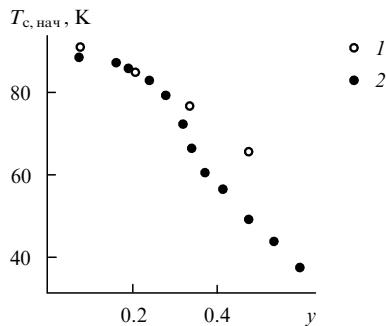


Рис. 5. Зависимость температуры начала перехода ( $T_{c,\text{ нач}}$ ) тонкой пленки  $\text{H}_y\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в сверхпроводящее состояние от содержания водорода ( $y$ ) в элементарной ячейке.<sup>138</sup>

1 — по измерениям электрического сопротивления, 2 — по измерениям магнитной восприимчивости.

существенно улучшает ее сверхпроводимость.<sup>156</sup> Температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастает со 120 до 125 К и плотность критического тока увеличивается на 300%. По данным рентгенофазового анализа атомы фтора замещают атомы кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$ . При этом наблюдаются изменения морфологии образца, связанные с увеличением размеров гранул керамики. Авторы работы<sup>156</sup> объясняют увеличение  $T_c$  тем, что атомы фтора оптимизируют концентрацию носителей заряда в плоскости  $\text{CuO}_2$ , тогда как в керамике, не содержащей фтора, концентрация этих носителей, по-видимому, далека от оптимальной из-за большого содержания кислорода.

Методами спектроскопии ЯМР и ЭПР исследована интеркаляция галогенов в кристаллическую решетку материала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>157</sup> Галогенирование проводили, выделяя образцы в потоке газообразных  $\text{NF}_3$  или  $\text{CCl}_4$ , разбавленных  $\text{N}_2$ , при температурах 573 и 523 К соответственно. Интеркалированные атомы хлора располагаются в цепочках между двумя атомами меди, а атомы фтора занимают кислородные вакансии, о чем свидетельствует более высокая концентрация фтора в материале с меньшим кислородным индексом.

Механизм образования галогенсодержащих ВТСП-фаз на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  исследовали в работе<sup>158</sup>. Интеркаляцию галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) в решетку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  осуществляли в интервале температур 423–523 К. Исследование полученных образцов методами аномального рассеяния рентгеновского излучения и мессбауэровской спектроскопии показало, что взаимодействие галогенов с тетрагональной фазой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  происходит в форме интеркаляции галогенов в анионные вакантные позиции слоя Cu(1) (см. рис. 1, б). Перенос заряда из плоскости  $\text{CuO}_2$  на галогены приводит к образованию дырок, что способствует проявлению полученными интеркационными соединениями сверхпроводимости ( $60 < T_c < 93$  К). Анион хлора, в отличие от других галогенов, вследствие его большого размера изменяет микроструктуру керамики, а это приводит к возникновению напряжений и дислокаций и выражается в уменьшении критического тока. Исследование поверхностных слоев тетрагональной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  после ее бомбардировки ионами хлора показало, что в результате имплантации анионов хлора вблизи поверхности образуется слой ромбической фазы, толщина которого примерно равна глубине проникновения анионов.<sup>159</sup> Этот слой обладает свойствами сверхпроводника с критической температурой ~70 К.

При исследовании хлорсодержащих фаз типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{Cl}_y$ , синтезированных с использованием в качестве хлорирующего агента  $\text{PCl}_5$ , сделано предположение,<sup>160</sup> что при низкой температуре галогены локализуются в цепочках вокруг атомов меди Cu(1), причем в первую очередь заполняются вакантные позиции O(5). С увеличением глубины галогенирования происходит замещение цепочечных атомов кислорода O(4). Дальнейшее галогенирование в более жестких условиях приводит к замещению атомов O(1), и образующаяся фаза приобретает предельный состав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_4$ . Авторы работы<sup>160</sup> сделали вывод, что решающее значение в обеспечении сверхпроводимости галогенсодержащих фаз имеет природа мостиковых атомов, локализованных в положении O(4), которые соединяют слои  $\text{CuO}_2$  с цепочечными атомами Cu(1): электроноакцепторные свойства этих мостиковых атомов индуцируют сверхпроводимость.

Изучено изменение температуры сверхпроводящего перехода в результате интеркаляции  $\text{HgBr}_2$  в поликристаллические образцы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5-y}\text{La}_y\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$  с  $0.0 \leq y \leq 0.4$ .<sup>161</sup> Образцы получали, выдерживая в вакууме ампулы, содержащие определенные навески  $\text{HgBr}_2$  и исходной сверхпроводящей керамики при 508 К в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что  $\text{HgBr}_2$  интеркалируется между плоскостями Bi–O. На рис. 6 представлена зависимость  $T_c$  от  $y$  для

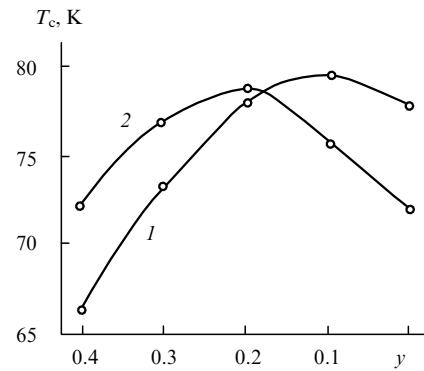


Рис. 6. Зависимость температуры перехода керамики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5-y}\text{La}_y\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$  в сверхпроводящее состояние от  $y$ .<sup>161</sup>  
1 — исходный образец, 2 — образец после обработки  $\text{HgBr}_2$ .

исходных и обработанных образцов. Видно, что после обработки  $T_c$  образцов с  $y < 0.2$  уменьшается, а образцов с  $y > 0.2$  — увеличивается. Предполагают, что в результате введения  $\text{HgBr}_2$  изменяется заряд ионов меди, находящихся в проводящих плоскостях. В работе<sup>161</sup> приведены корреляционные соотношения между изменением заряда меди  $\Delta n$  и  $T_c$ , из которых следует, что  $\Delta n$  линейно зависит от концентрации введенного соединения и коррелирует с концентрацией дырок — носителей заряда.

После обработки несверхпроводящих керамических образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (тетрагональная фаза) парами брома при 503 К и иода при 673 К без контакта с воздухом они приобретали сверхпроводимость, причем значения  $T_c$  составили 80–85 и 55 К соответственно.<sup>162</sup>

Возможной причиной появления сверхпроводимости у иодированных образцов может быть химическое взаимодействие иода с ионами меди, входящими в решетку. Аналогичное предположение было высказано в работе<sup>163</sup>, где методом комбинационного рассеяния света исследовали тетрагональную керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , обработанную в атмосфере иода. Иод, реагируя с медью, «извлекает» ее из решетки. Кислород перераспределяется по решетке, занимает вакантные позиции в цепочке и тем самым обеспечивает возможность проявления сверхпроводимости. К такому же выводу пришли и авторы работы<sup>164</sup>. После отжига несверхпроводящей фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  в парах иода при 553–653 К методом рентгенофазового анализа было зарегистрировано появление сверхпроводящей ромбической фазы и обнаружены рефлексы от посторонних фаз, возможно иодидов меди, бария и иттрия. Обработка ромбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в аналогичных условиях не сопровождалась ни изменением структурных параметров, ни появлением посторонних фаз. В процессе отжига порошкообразной смеси фаз  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в вакууме при 493 К (что значительно ниже температуры выхода кислорода в атмосферу — 623 К) наблюдался межгранулярный перенос кислорода от фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  к фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и образовывалась фаза состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.65}$ . Это указывает на высокую диффузционную подвижность кислорода в решетках исследованных керамик при низких температурах.

Таким образом, основным механизмом влияния иода на сверхпроводящие свойства иттриевой керамики, по-видимому, является перетекание в тетрагональную фазу кислорода, который может высвобождаться из соседних фаз под действием атомов галогена. Обработка тетрагональной фазы парами иода при 543 К приводила к образованию непрерывного ряда твердых растворов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{I}_z$ , обладающих сверхпроводимостью.<sup>165</sup> Взаимодействие иода с кристаллической решеткой монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  существенно зависит от исходного содержания кислорода.<sup>166</sup> При максимальном содержании кислорода (образец с

$T_c = 92$  К) каких-либо результатов взаимодействия кристаллов с иодом не обнаружено. Однако стехиометрический катионный состав кристаллов ромбической ( $T_c = 55 - 60$  К) и тетрагональной фаз изменялся, и на поверхности образовывался аморфный слой разной толщины, а затем происходило полное разрушение образцов. Проникновение иода в матрицу определялось наличием кислородных вакансий в базовых плоскостях. При этом упорядочения внедряемых в кристаллическую решетку атомов иода не наблюдалось.

После бромирования образцы становились двухфазными: исходная тетрагональная фаза сосуществовала с ромбической фазой в соотношении  $\sim 1:1$ . Иодированные же образцы полностью состояли из ромбической фазы. Параметры ромбических фаз иодированных и бромированных образцов близки. При этом, по мнению авторов работы<sup>162</sup>, атомы галогенов занимают вакансии типа O(4) вдоль оси  $b$  (см. рис. 1, б). На основе анализа спектров ЭПР было высказано предположение, что галогенирование приводит к переносу отрицательного заряда на цепочки CuO и образованию дырок в плоскостях CuO<sub>2</sub>.

Исследование интеркаляции иода при 23 К в керамику Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> методом рентгенофазового анализа показало, что иод встраивается в двойные слои BiO – OBi таким образом, что расстояние между ними увеличивается.<sup>167</sup> Температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается на 10 К из-за того, что концентрация дырочных носителей превышает оптимальный уровень.

Влияние интеркаляции иода и кислорода на электрофизические свойства и сверхпроводимость монокристаллов Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> рассмотрено в работе<sup>168</sup>. Исходные монокристаллы и элементарный иод запаивали в вакуумированную стеклянную трубку, нагревали до 453 К и выдерживали при этой температуре в течение 330 ч. Окисление монокристаллов кислородом проводили при 10 атм и 823 К в течение 140 ч или при 600 атм и 673 К в течение 320 ч. Резистивные и магнитные измерения обработанных такими способами образцов показали, что размерность сверхпроводящей системы изменяется от двух к трем, уменьшается значение  $T_c$  и изменяется энергия активации крипа магнитного потока. Согласно модели, предложенной для объяснения этих явлений, в результате интеркаляции иода и кислорода структура ВТСП-материала становится многослойной, с чередованием сверхпроводящих и нормальных слоев. Эффект «блзости» приводит к перераспределению носителей заряда между слоями и, как следствие, к изменению физических свойств и параметров сверхпроводимости. Структурное упорядочение атомов в сверхпроводящих монокристаллах Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>I<sub>y</sub>O<sub>x</sub>, содержащих интеркалированный иод, изучали методами дифракции электронов низкой энергии, оже- и фотоэлектронной спектроскопии на сколах и просвечивающей электронной спектроскопии.<sup>169</sup> Показано, что в результате иодирования формируется сверхструктура с упорядоченными скоплениями молекулярных комплексов иода в пустых каналах, образующихся при искажении исходной решетки структурной модуляцией.

Авторы работы<sup>170</sup> осуществляли интеркаляцию иода в висмутовые керамики в запаянной ампуле, которую нагревали до 458 К в течение 6 ч и выдерживали при этой температуре 240 ч. По данным ядерного квадрупольного резонанса в иодированных образцах Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> отсутствуют химические связи типа Bi – I и Cu – I, т.е. иод находится в них в атомарной или молекулярной форме и действительно является интеркалированным. Температура перехода иодированной керамики в сверхпроводящее состояние составила 73 К.

Таким образом, галогенирование иттриевой кислороддефицитной керамики, представляющей собой тетрагональную фазу YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>, приводит к образованию ромбических фаз состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>Hal<sub>y</sub>. Новые фазы обладают свойствами сверхпроводника примерно с такой же  $T_c$ , как и у

обычной сверхпроводящей керамики YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. Исключение составляет иодированная керамика,  $T_c$  которой не превышает температуры кипения жидкого азота. Образование сверхпроводящих фаз при галогенировании керамики объясняют встраиванием галогенов в позиции кислорода O(1), которые «оттягивают» на себя электронный заряд с плоскостей CuO<sub>2</sub>, что, в свою очередь, приводит к повышению концентрации дырок.

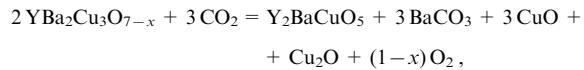
#### 4. Деградация высокотемпературных сверхпроводящих материалов под действием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O

При взаимодействии ВТСП-материалов с атмосферными углекислым газом и водой происходит его деградация, сопровождающаяся потерей сверхпроводимости и распадом сверхпроводящих фаз. Поэтому проблема хранения и стабилизации ВТСП-материалов имеет принципиальное значение. Одним из первых обзоров по химической деградации сверхпроводников является работа<sup>171</sup>.

Взаимодействие CO<sub>2</sub> с керамикой YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> начинается уже при комнатной температуре.<sup>172</sup> Уменьшение критического межгранулярного тока коррелирует с интенсивностью пика CO<sub>2</sub><sup>+</sup> в масс-спектрах газов, выделяющихся из керамики, что указывает на локализацию карбонатов на границах гранул. В процессе синтеза на воздухе при высоких температурах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> поглощает CO<sub>2</sub>. Максимум поглощения наблюдается при 1173 К, и в пересчете на углерод количество поглощенного CO<sub>2</sub> достигает 0.05% от массы керамики.<sup>173</sup> Изучение разложения керамики YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> в смеси 5% CO<sub>2</sub> + 95% O<sub>2</sub> при 1088 К показало, что сначала очень быстро образуются зародыши фаз Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и BaCO<sub>3</sub>, а затем появляются «зеленая» фаза Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> и CuO. В работе<sup>174</sup> сообщается об образовании BaCO<sub>3</sub> на границах между гранулами при обработке YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> чистым CO<sub>2</sub> при 1123 К в течение 2 ч.

Порошкообразная керамика YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> взаимодействует с CO<sub>2</sub> при температуре 1273 К как в сухой, так и во влажной атмосфере с образованием продуктов разложения BaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>175</sup> В смеси 90% CO<sub>2</sub> + 10% O<sub>2</sub> состав продуктов разложения несколько отличается — среди них отсутствуют Cu<sub>2</sub>O и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе<sup>176</sup> проведено детальное исследование кинетики взаимодействия порошка YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> с чистым CO<sub>2</sub> в интервале температур 823–1163 К. Реакцию керамики с CO<sub>2</sub> можно описать уравнением



где Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> является промежуточным продуктом. Эта реакция в интервале температур 823–1088 К лимитирует общую скорость процесса и имеет порядок 1.5 по керамике, ее энергия активации составляет 95 кДж·моль<sup>-1</sup>. Дальнейшая «карбонизация» керамики протекает в соответствии с уравнением



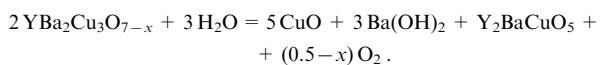
Присутствие в составе ВТСП-керамики щелочноземельного элемента придает материалу основные свойства и, следовательно, делает его способным поглощать CO<sub>2</sub> при контакте с воздухом.

При обжиге керамики YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> в процессе синтеза при 1223 К на воздухе, содержащем более 1% диоксида углерода, образуется несверхпроводящая тетрагональная фаза.<sup>177</sup> Ее появление обусловлено затрудненным обменом кислородом из-за образования карбонатных пленок на поверхности материала. Карбонаты и продукты разложения образуются преимущественно по границам гранул, что значительно уменьшает величину критического межгранулярного тока сверхпроводника.

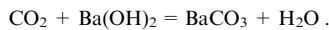
В начальной стадии взаимодействия  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с парами воды и углекислым газом кинетика сорбции воды соответствует протеканию процесса по внутренним границам зерен и хорошо описывается уравнением первого порядка.<sup>178</sup> Лимитирующим процессом для переноса  $\text{CO}_2$  является диффузия паров воды во внутренние слои керамики. Если керамику предварительно обрабатывать водяным паром, то перенос  $\text{CO}_2$  происходит исключительно быстро и характеризуется эффективным коэффициентом диффузии, превышающим  $10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Предполагают, что это связано с конденсацией паров воды в порах материала.

С увеличением продолжительности отжига при 1123 К порошка  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_{10+x}$  содержание углерода в образце несколько уменьшалось: от 0.02 мас.% за 24 ч до 0.01 мас.% за 192 ч.<sup>179</sup> При хранении на воздухе порошок ВТСП-керамики быстро поглощает углекислый газ, и уже через 15 ч содержание углерода в керамике повышается вдвое, а через 240 ч достигает 0.1 мас.% и далее практически не изменяется. Увеличение содержания углерода в массивных образцах с 0.019 до 0.13 мас.% сопровождается уменьшением плотности критического тока с 280 до  $150 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  легко реагирует с водяным паром даже при комнатной температуре, образуя «зеленую» фазу  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  в соответствии с уравнением<sup>180, 181</sup>



Если это происходит в присутствии  $\text{CO}_2$ , то образующийся гидроксид бария мгновенно реагирует с диоксидом углерода<sup>182</sup>



Таким образом, вода выступает здесь в качестве катализатора образования карбонатов.

Вследствие высокой основности оксида бария  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  может реагировать во влажной атмосфере с  $\text{CO}_2$  даже при очень малых парциальных давлениях последнего.<sup>183</sup> Продукты гидратационного старения керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  были исследованы в работе<sup>184</sup>. Морфологию новообразований изучали с помощью растрового электронного микроскопа. Поверхность исходных зерен была достаточно гладкой, но после выдерживания в парах воды в течение часа на ней появлялись небольшие выступы и трещины. При увеличении экспозиции до 2.5 ч зерна керамики покрывались тонкими иглами. Еще более продолжительная экспозиция способствовала укрупнению новообразований и постепенному обволакиванию ими всей поверхности зерен. Рентгенофазовый анализ показал, что новообразования состоят из гидроксида бария  $\alpha\text{-Ba(OH)}_2$  и «зеленой» фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

Аналогичные исследования, проведенные с помощью метода поглощения электромагнитного излучения в диапазоне 1–3 МГц, позволили проследить за характером изменения межгрануллярной среды в образцах керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  под действием влаги.<sup>185</sup> Изменения химического состава (деградация) отдельных гранул могут достигать глубины 0.3–1.0 мкм от поверхности в зависимости от плотности образца. Образование такого слоя препятствует дальнейшим изменениям. Заметная деградация образцов с плотностью выше  $5.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  происходит в воде в течение 10 ч или в обычной атмосфере в течение 5 мес. Дальнейшее пребывание в воде слабо сказывается на характеристиках сверхпроводимости образца.

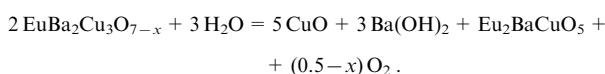
Микроструктура и состояние поверхности влияют на взаимодействие керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с водой.<sup>186</sup> Как правило, средний размер пор в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  составляет  $\sim 1 \text{ мкм}$  при среднем размере зерен  $3\text{--}20 \text{ мкм}$ .<sup>187</sup> Из анализа данных по малоугловому рассеянию нейтронов при температуре кипения жидкого азота был

сделан вывод, что поры в иттриевой керамике в основном открыты.<sup>188</sup> Таким образом, вода может взаимодействовать не только с наружной, но и с внутренней поверхностью, проникая через открытые поры. При этом диффузия воды является активационным процессом. Энергия активации составляет  $\sim 0.033 \text{ эВ}$ , что по порядку величины соответствует энергии теплового кванта. Поверхностная шлифовка таблеток образца ускоряет деградацию в 3–5 раз; по-видимому, это обусловлено увеличением при шлифовке числа открытых пор, связанных с поверхностью. Гидратация текстурированных образцов сильно замедляется: вероятно, из-за малого количества границ вследствие прочной связи между ориентированными зернами концентрация кислородных вакансий в межзеренных пространствах сравнительно мала и проникновение гидроксильных групп вглубь таблетки затруднено. Глубина проникновения молекул воды в текстурированный образец после его выдерживания в воде в течение 10 ч при комнатной температуре в 5 раз меньше глубины ее проникновения в образец изотропной керамики.

При изотермическом окислении гидратированной керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  наблюдается ступенчатое увеличение массы образца, что свидетельствует о наличии двух стадий окисления — «медленной» и «быстрой».<sup>189</sup> Скорость окисления снижается пропорционально концентрации влаги в структуре материала. Ионы  $\text{OH}^-$  играют роль стопоров для дефектов различной размерности (ионов кислорода, границ двойниковой структуры) при их движении по решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . По мнению авторов, во время «медленной» стадии окисления иттриевой керамики границы двойниковой структуры между кристаллитами данного соединения находятся в состоянии ускоренного движения благодаря термической активации и «срыва» этих границ с локализованных протонсодержащих ионов в приповерхностной области. Последующее движение таких границ происходит в свободной от примесей матрице.

Керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  и образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с добавками серебра гораздо более устойчивы к воздействию влажной атмосферы, чем нелегированная керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>190, 191</sup> Это объясняют более компактным расположением в легированной керамике гранул, скементированных частицами металлического серебра, что, по-видимому, препятствует быстрой диффузии молекул воды в объем материала. Влияние серебра на устойчивость порошков состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  во влажной атмосфере изучено в работе<sup>192</sup>. Состав поверхности керамики исследовали с помощью электронно-зондового рентгеновского микронализатора и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При содержании воды в порошке более 1.6 мас.% серебро (5–15 мас.%) оказывает стабилизирующее действие. Для увеличения критического тока рекомендуется во влажный (1.6 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) порошок вводить 15 мас.% серебра. На поверхности керамики, содержащей такое количество серебра, последнее находится в виде отдельных включений. При содержании Ag 5–15 мас.% сверхпроводимость керамики остается практически такой же, как у исходного образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

При действии воды на керамику  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  выделению кислорода предшествует удаление в раствор незначительного количества ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\sim 7\%$  от общего количества бария в керамике).<sup>193</sup> Европиевая керамика гораздо устойчивее керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , которая во влажной атмосфере при комнатной температуре разрушается на 50%. Заметное разрушение  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (т.е. выделение из нее газообразного  $\text{O}_2$  и катионов  $\text{Ba}^{2+}$  в раствор) начинается при 333 К через 2 ч после контакта с водой и протекает в соответствии с уравнением



При 353 К разрушение керамики начинается практически сразу. Полное восстановление катионов  $\text{Cu}^{3+}$  до  $\text{Cu}^{2+}$  происходит лишь при температуре 373 К. В работе<sup>194</sup> исследовали разложение керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в дистиллированной воде, растворах сульфата натрия и хлорида бария. Было показано, что присутствие ионов бария препятствует гидролитическому разложению  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , причем после обработки в  $10^{-2}$  М водном растворе  $\text{BaCl}_2$  керамика сохраняет сверхпроводимость даже после кипячения. При гидролизе керамики происходит выщелачивание катионов бария, а добавление в воду сульфат-ионов, связывающих ионы бария, вызывает полную деградацию сверхпроводника. Это объясняют смещением равновесия при изменении концентрации продукта реакции в соответствии с термодинамическими законами.

Отмечена интересная особенность поведения воды, присущей в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>195</sup> Как выяснилось, сверхпроводящая фаза не способна выделять воду при температурах окислительного отжига (673–873 К). Полагают, что причиной этого являются геометрические факторы, связанные с искажением решетки в результате окислительного отжига, препятствующего выходу протонсодержащих ионов из позиций O(5).

Термодесорбционными методами установлено, что вода на поверхности керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  может быть физически адсорбированной и структурно связанной (в последнем случае энергия связи равна 145 кДж·моль<sup>-1</sup>).<sup>196,197</sup> Молекулы воды могут занимать позиции двух типов: позицию в иттриевой плоскости между гранями  $\text{CuO}_2$  и позицию между двумя атомами меди Cu(1) (см. рис. 4).

Исследования методом ЭПР показали,<sup>198</sup> что внедрение молекул воды в решетку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  приводит к появлению парамагнитных центров  $\text{Cu}^{2+}$  в позициях Cu(2) в слоях  $\text{CuO}_2$ . При этом интенсивность сигнала ЭПР зависит от содержания воды в керамике. Предполагают, что упомянутые парамагнитные центры возникают не вследствие разрушения материала, а в результате неоднородной деформации вдоль плоскости  $\text{CuO}_2$ .

Радиотермолюминесцентные исследования деградации ВТСП-материалов  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ) под действием влаги показали, что соединением, ответственным за радиотермолюминесценцию, является гидроксид бария.<sup>199</sup> Интенсивность излучения существенно меньше, если в образце имеется минимальное количество исходных веществ, не прореагировавших в условиях твердофазного синтеза ВТСП-материала.

Исследована возможность защиты материалов на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  от их деградации в парах воды путем нанесения покрытий из парафина, поливинилбутираля и окисленных триглицеридов непредельных жирных кислот.<sup>200</sup> Последние оказались наиболее эффективными.

## 5. Влияние адсорбции Ar, He, N<sub>2</sub>

Инертные газы Ar и He, а также N<sub>2</sub> не вступают в химическое взаимодействие с материалом и, следовательно, основными факторами их влияния на сверхпроводимость могут быть встраивание в кристаллическую структуру материала или «заряжение» поверхности при адсорбции.

В цитированной выше работе<sup>110</sup> было изучено влияние аргона на электропроводность керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Образцы в течение нескольких суток выдерживали в вакууме ( $10^{-3}$  Па) при комнатной температуре, после чего трое суток продували чистым аргоном при той же температуре. Затем их исследовали резистивным методом при силе тока 50, 500 и 5000 мА. Обнаружена аномальная зависимость электропроводности от температуры при повышении последней от 200 до 300 К. Так, при силе тока 50 мА сопротивление образца скачкообразно увеличивалось почти в два раза, при 500 мА увеличение составляло всего несколько процентов, а при 5000

мА аномальный рост сопротивления вообще не наблюдался. Очевидно, что такая зависимость электросопротивления от силы тока в данной области температур не может быть связана с каким-либо проявлением сверхпроводимости. Увеличение тока, протекающего через сверхпроводящий образец, должно было бы приводить к разрушению сверхпроводящего состояния и росту сопротивления, а не к обратному эффекту, наблюдавшемуся на опыте.

При изучении обработанных аргоном образцов на сканирующем оже-микроскопе обнаружено присутствие атомов аргона в приповерхностном (~100 Å) слое. Авторы работы<sup>110</sup> объясняют наблюдаемое явление разупорядочением кислорода в решетке на поверхности сверхпроводника и образованием ответственной за повышение сопротивления тетрагональной несверхпроводящей фазы в промежутках между гранулами. Однако при понижении температуры сопротивление обработанного аргоном образца уменьшалось. По-видимому, это связано с тем, что при температурах ниже комнатной кислород и кислородные вакансии могут упорядочиваться и полупроводниковая тетрагональная фаза может перейти в ромбическую, которая проявляет металлические свойства.<sup>201</sup>

Неоднократно наблюдалось увеличение  $T_c$  и  $J_c$  при интеркаляции простых газов в ВТСП-керамику.<sup>110,202–204</sup> Однако до сих пор достоверная информация об этом явлении отсутствует. По-видимому, одной из его причин является очень сильная зависимость сверхпроводимости материала от структуры, вследствие чего небольшие, трудно контролируемые изменения параметров кристаллической решетки образца в результате интеркаляции могут существенно изменять свойства, влияющие на сверхпроводимость.

Значительное увеличение  $T_c$  наблюдалось при низкотемпературной (~78 K) обработке сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в потоках N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub> и He.<sup>203</sup> В частности, при обработке азотом  $T_c$  возрастала с 90 до 141 K. Обработка водородом не влияла на  $T_c$ . Изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние коррелирует с продолжительностью обработки. Предполагают, что изменение параметров сверхпроводимости  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  может быть обусловлено встраиванием молекул газа в решетку сверхпроводника. Это меняет энергетическое состояние решетки и, как следствие, увеличивает энергию взаимодействий между носителями тока сверхпроводимости — куперовскими парами. При повышении температуры газ начинает десорбироваться, куперовские пары становятся нестабильными, и сверхпроводник переходит в нормальное (несверхпроводящее) состояние. Однако из этого объяснения нельзя понять, почему столь разные по своей природе газы, такие как азот, аргон, кислород и гелий, ведут себя сходным образом. Известно, например, что гелий при температуре кипения жидкого азота вообще не адсорбируется на поверхности твердого тела.<sup>205</sup>

При попытке воспроизвести описанные эффекты в работе<sup>206</sup> не было обнаружено никаких признаков увеличения  $T_c$  в процессе низкотемпературной обработки керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  гелием. Поэтому авторы данной работы связывают рассмотренные выше результаты с погрешностями эксперимента. Одной из причин увеличения  $T_c$  мог быть относительно быстрый нагрев образца, который при определенных давлениях гелия обычно приводит к завышению  $T_c$ , регистрируемой в резистивных измерениях.

Низкотемпературная (77.4 K) обработка керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  азотом при нормальном давлении и водородом при давлении до 300 атм приводила к изменению  $T_c$ , которая в зависимости от длительности обработки повышалась или понижалась.<sup>204</sup> Аналогичные результаты были получены при обработке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  бензонитрилом. После выдерживания в жидком бензонитриле в течение 11 ч при комнатной температуре  $T_c$  образца возрастила на 2 K. Температуру  $T_c$  определяли путем измерения электросопротивления и магнитной восприимчивости сверхпроводника

при его нагревании от 77.4 до 100 К. После проведения нескольких таких измерений  $T_c$  возвращалась почти к исходному значению. Сходное воздействие инородных молекул, обладающих совершенно разными химическими свойствами, на сверхпроводимость оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  привело авторов работы<sup>204</sup> к выводу, что благодаря диффузии по границам гранул и микротрешинам инородные молекулы проникают внутрь керамики, создавая при этом механические напряжения.<sup>207–209</sup> Распространяясь по поверхности гранулы или по микротрешины, адсорбированная фаза «распирает» гранулы в месте контакта, и возникающие механические напряжения могут быть весьма велики. В областях, прилегающих к устью трещин, материал керамики оказывается под гигантским давлением, что, как полагают, и приводит к локальному изменению температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

#### IV. Влияние адсорбции и интеркаляции молекул органических соединений на свойства высокотемпературных сверхпроводников

Органические соединения оказывают значительно более разнообразное влияние на свойства сверхпроводников, чем простые молекулы. Они могут воздействовать на ВТСП-материалы благодаря ряду специфических свойств (способности образовывать комплексы с ионами металлов, создавать регулярные слоистые структуры, обладающие электропроводностью, механически внедряться в материал сверхпроводника, формировать комплексы с переносом заряда), а также благодаря возможному наличию в них стабильных парамагнитных центров.

##### 1. Адсорбция органических соединений

Впервые влияние адсорбции органических соединений на сверхпроводимость исследовано на металлических пленках низкотемпературных сверхпроводников.<sup>210–214</sup> Адсорбция 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фenantролина (ТМФ) на тонкой ванадиевой пленке увеличивала температуру перехода в сверхпроводящее состояние на 0.09 К.<sup>210</sup> Высказано предположение, что этот эффект обусловлен электронными свойствами адсорбированной молекулы, а именно величиной параметра электроотрицательности

$$\psi = \frac{I + A}{2},$$

где  $I$  — потенциал ионизации,  $A$  — сродство к электрону.

Дальнейшими исследованиями был охвачен существенно больший круг органических молекул разнообразной природы с очень широким диапазоном электроотрицательностей (табл. 1).<sup>211–214</sup> В качестве сверхпроводников использовали тонкие ванадиевые и индиевые пленки толщиной ~ 10 нм с  $T_c = 2.4$  и 4.1 К соответственно. Пленки получали напылением чистых (99.999%) металлов в высоком вакууме ( $10^{-6}$  Па) на монокристаллическую кварцевую подложку. Молекулы органических соединений, имеющих преимущественно плоскую структуру, осаждали на пленку испарением в вакууме или химическим способом. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние и величину критического тока до и после адсорбции определяли контактным резистивным методом. Для ванадиевой пленки наблюдалась хорошая корреляция между электроотрицательностью и знаком изменения  $T_c$  при адсорбции 14 различных органических соединений. Адсорбция электроно-донорных молекул (антрацена, тетрацена, перилена и т.д.), обладающих низкой электроотрицательностью ( $\psi \approx 3.9$  эВ), вызывала повышение  $T_c$ . Электроноакцепторные молекулы, например тетрацианохинодиметан с  $\psi \geq 5.5$  эВ, напротив, понижали  $T_c$ . Аналогичные закономерности были отмечены и для индиевой пленки.

**Таблица 1.** Изменение  $T_c$  при адсорбции органических соединений на пленках низкотемпературных металлических сверхпроводников и некоторые физико-химические параметры этих соединений.<sup>214</sup>

Адсорбируемое соединение	$T_c$ , К	$\Delta T_c$ , К	$I$ , эВ	$A$ , эВ	$\psi$ , эВ
<b>Тонкая ванадиевая пленка</b>					
Антрацен	2.33	+ 0.10	7.23	0.42	3.83
Тетрацен	2.76	+ 0.075	6.88	1.0	3.94
Перилен	2.92	+ 0.08	7.15	0.85	4.0
Феноциазин	2.20	+ 0.09	7.28	—	—
ТМФ	2.45	+ 0.09	8.65	—	—
2-Аминоантрахинон	2.62	+ 0.06	< 9.34	< 0.5	< 4.9
1,4,5,8-Тетрахлорантрахинон	2.23	+ 0.025	> 9.34	0.66	> 5.0
Диангидрид пиromеллитовой кислоты	2.25	- 0.11	—	0.85	—
ТЦХДМ	2.25	- 0.10	—	1.7	> 5.5
Трипиридил- <i>s</i> -триазин	3.6	+ 0.05	—	—	—
Дициклопентадиенил-дихлорид титана	2.42	- 0.05	—	—	—
<b>Тонкая индиевая пленка</b>					
ТМФ	4.1	0.00	8.65	—	—
ТЦХДМ	4.09	- 0.23	—	1.7	> 5.5

**Примечание.** ТМФ — 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фenantролин, ТЦХДМ — тетрацианохинодиметан.

Однако имеются и исключения. Так, после осаждения на ванадиевую пленку электроноакцепторных молекул трипиридил-*s*-триазина температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастала. Электронодонорные молекулы ТМФ влияли на ванадиевую и индиевую пленки по-разному: адсорбция ТМФ на ванадиевой пленке приводила к увеличению  $T_c$ , а на индиевой пленке не изменяла ее.<sup>214</sup> Авторы объясняют это образованием комплекса атом металла — органическая молекула. В случае ванадия, который относится к переходным металлам, образуется связь между незаполненной *d*-орбиталью и молекулярной  $\pi$ -орбиталью органической молекулы, что облегчает перенос электрона на пленку сверхпроводника и, как следствие, изменяет ее сверхпроводимость. Индий, в отличие от ванадия, не имеет подобной *d*-орбитали, и поэтому адсорбция ТМФ не влияет на его свойства.

В работе<sup>214</sup> было также исследовано влияние адсорбции органических соединений на величину критического тока сверхпроводящих пленок. Адсорбция доноров электронов — тетрацена и перилена — на ванадиевой пленке приводила к увеличению критического тока. Несмотря на существование достаточно хорошей корреляции между электроотрицательностью органических молекул  $\psi$  и критическими параметрами сверхпроводимости ванадиевых пленок  $I_c$  и  $T_c$ , детальный механизм этого явления до сих пор не выяснен. Одной из причин наблюдаемого явления может быть зарядение поверхности сверхпроводящей пленки при адсорбции на ней органических соединений. Так, показано,<sup>215</sup> что температура перехода индиевой пленки в сверхпроводящее состояние зависит от знака заряда поверхности. Сильный акцептор — ТЦХДМ — «оттягивает» электроны из объема сверхпроводника, концентрация носителей заряда понижается, а  $T_c$  уменьшается на 0.23 К. Уменьшение  $T_c$  наблюдалось и при наложении внешнего электрического поля, когда поверхность пленки заряжалась положительно.

С появлением оксидных ВТСП-материалов исследования влияния адсорбции органических соединений на критические параметры сверхпроводимости получили новое развитие.

Авторы работы<sup>216</sup> наносили органический краситель — октаэтилпорфирина — на пластины длиной 3 мм и шириной 50 мкм, изготовленную из пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  толщиной 100 нм на монокристаллической подложке  $\text{MgO}(100)$ . После охлаждения образца ниже  $T_c$  измеряли зависимость величины тока от длины волны света, которым облучали сверхпроводник. Отклик системы на воздействие света и избирательность по отношению к длине волны были существенно более значительными при температурах ниже  $T_c$ . Самый сильный отклик, оцениваемый по величине тока, протекающего через пластину, наблюдался при длине волны 600 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя.

Влияние электропроводящего нанесенного полимера полипиррола на сверхпроводимость пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  исследовано в работе<sup>217</sup>. Электропроводность пленки при температурах выше  $T_c$  и само значение  $T_c$  зависят от электрических свойств полимера. Полимер-диэлектрик слабо влияет на электрические свойства пленки. Полимер, который находится в электропроводящей или окисленной формах, уменьшает  $T_c$  сверхпроводящей пленки на 15 К. Химическое или электрохимическое восстановление полимера приводит к возвращению  $T_c$  к исходному значению. Для объяснения этих явлений авторы выдвинули два предположения: 1) полимер в окисленном состоянии никак не влияет на концентрацию слабосвязанного кислорода в пленке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и, следовательно, изменение  $T_c$  не связано с кислородом; 2) наблюдаемое изменение  $T_c$  обусловлено эффектом «близости», т.е. частичным проникновением куперовских пар в слой проводящего полимера.

В продолжение описанных экспериментов были исследованы температурные зависимости контактного сопротивления на границе между ВТСП-керамиками  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , с одной стороны, и окисленной формой электропроводящего нанесенного полимера поли(3-гексилтиофена), с другой.<sup>218</sup> Вблизи  $T_c$  электрическое сопротивление этого контакта уменьшается. Выдвинуто предположение, что керамики в сверхпроводящем состоянии могут индуцировать некоторое подобие сверхпроводимости в полимере, другими словами, это явление может быть непосредственно связано с эффектом «близости».

При воздействии органических донорно-акцепторных электронотранспортных (ДАЭТ) систем (например,  $\text{DMF}-\text{CCl}_4$ , 2,2'-дипиридилил-моноэтаноламин,  $\text{DMSO}-\text{CCl}_4$  и т.д.) на порошок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  наблюдалось частичное травление керамики без существенного изменения ее фазового состава.<sup>219, 220</sup> В ходе травления удаляется лабильный приповерхностный кислород, обнажаются более совершенные, структурированные слои, улучшается контакт между гранулами и их способность к спеканию. При этом концентрация кислорода в объеме материала не меняется. Таким образом, травление порошка ВТСП-керамики в мягких условиях ДАЭТ-системами приводит к модификации поверхностных слоев частиц и сопровождается стабилизацией сверхпроводящего состояния и улучшением качества сверхпроводника.

Обработка при комнатной температуре порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  избытком 2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиридина (ТМОП), который легко окисляется даже кислородом воздуха с образованием стабильного нитроксильного радикала, сопровождается извлечением слабосвязанного кислорода из объема образца.<sup>221</sup> Изучение кинетики накопления радикалов позволило с помощью метода ЭПР определить количество извлекаемого кислорода и оценить энергию активации этого процесса. Найденная энергия активации  $\sim 16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  сопоставима с величиной  $E_a$  для диффузии высокоподвижного кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Это существенно ниже тех значений, которые характеризуют выделение слабосвязанного кислорода в газовую fazу при

термодесорбции (при  $x < 0.006 E_a = 120 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). По-видимому, такое различие объясняется тем, что адсорбированный на керамике ТМОП понижает активационный барьер для выхода кислорода из поверхностного слоя образца. По мере извлечения слабосвязанного кислорода сверхпроводимость ухудшается, а при потере кислорода в количестве более 0.03 а.е. она полностью исчезает. Поскольку относительно небольшое изменение содержания кислорода не способно вызвать столь сильную деградацию сверхпроводника, можно полагать, что на самом деле решающее значение имеет магнитный момент стабильных нитроксильных радикалов, образующихся в ходе окисления ТМОП (см. ниже). В работе<sup>222</sup> керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  переводили в метастабильное состояние мягким удалением кислорода из позиции O(4) (см. рис. 1, б) при 523 К с помощью другого органического восстановителя — азобензола. Вид кинетической зависимости для процесса удаления кислорода из слоев Cu(1) позволяет предположить его протекание по диффузионному механизму. Прослежена динамика изменения параметров кристаллической решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  в зависимости от концентрации кислорода. Последующая обработка керамики иодом приводила к восстановлению параметров решетки до исходных значений (т.е. таких, как до взаимодействия с азобензолом).

Обработка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  метанолом,<sup>223</sup> содержащим  $\sim 20$  мас.% ТМОП и 10% КОН в качестве катализатора окисления ТМОП,<sup>224</sup> также сопровождалась извлечением из керамики слабосвязанного кислорода. Характеристики сверхпроводимости керамик после такой обработки сильно зависели от их исходных свойств и методов синтеза. Параметры сверхпроводимости образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , полученных по криохимической технологии (А) и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (В), после контакта с ТМОП и КОН в метаноле при 313 К в течение 120 мин существенно изменились. Температура перехода в сверхпроводящее состояние образца А сильно понижалась (до 60 К). Авторы работы<sup>223</sup> связывают это с удалением подвижного кислорода из позиций O(4) и O(5) кристаллической решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Образец В не проявлял склонности к образованию фазы с  $T_c = 60$  К, а изменения температуры его перехода в сверхпроводящее состояние были гораздо меньше. Такое явление обусловлено особенностями структурных превращений на поверхности керамики, которые препятствуют диффузии кислорода из объема образца.<sup>225, 226</sup> При извлечении кислорода из керамики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  подобные превращения не наблюдались, и сверхпроводимость подавлялась полностью. Однако после кратковременной (15 мин) обработки в ТМОП температура начала перехода в сверхпроводящее состояние повышалась на 13 К. Следует отметить, что подобное явление наблюдалось при удалении небольшого ( $x \approx 0.03$ ) количества кислорода из керамики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ .<sup>227–230</sup> По-видимому, это объясняется извлечением высокоподвижного кислорода, интеркалированного между слоями  $\text{BiO}-\text{OBi}$ , и существенным увеличением параметра элементарной ячейки  $c$ . При дальнейшем увеличении времени обработки значение  $T_c$  не изменялось, но резко уменьшалась доля сверхпроводящей фазы, вплоть до полной потери сверхпроводимости.

Значительно более слабое влияние обработки метанолом, содержащим 10% КОН, на образец А, чем на образец В, объясняется повышенной окислительной и каталитической активностью керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.<sup>231</sup> Извлечение кислорода из  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  сопровождалось лишь незначительным уменьшением доли сверхпроводящей фазы и, как и в предыдущем случае, повышением температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние на 11 К. Отличие влияния 10%-ного раствора КОН в метаноле от влияния раствора ТМОП в

метаноле связано с тем, что метанол не способен взаимодействовать со слабосвязанным кислородом, ответственным за сверхпроводимость материала.

Работа<sup>232</sup> — одно из первых исследований, посвященных химическому модифицированию поверхности ВТСП-материала. На поверхности керамики и тонкой пленки состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при комнатной температуре из раствора в ацетонитриле адсорбировали различные ферроценильные производные, содержащие в качестве функциональных групп алкиламины, ариламины, алкилиолы, фосфин, амидную и метоксигруппы. Концентрация реагентов в растворе составляла  $10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Методом циклической вольтамперометрии было показано, что на поверхности ВТСП-материала адсорбируются молекулы, содержащие только алкиламины, ариламины и тиольные группы. Это означает, что на поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  происходит избирательная адсорбция. Ферроцен, содержащий заместители типа амидных, фосфиновых и метоксигрупп, практически не адсорбируется на ВТСП-материалах. Ярко выраженную способность  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  адсорбировать аминогруппы авторы связывают с присутствием на его поверхности ионов Cu(II) и Cu(III). Адсорбция производных ферроцена с тиольными группами объясняется, с одной стороны, высокой окислительной способностью сверхпроводящего материала и, с другой, — восстановительными свойствами тиольных групп. Обработка тонкой пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  растворами различных производных ферроцена в ацетонитриле в течение 3 ч при комнатной температуре не влияла на ее сверхпроводимость. При увеличении времени обработки до 48 ч  $T_c$  уменьшалась на 2 К. Отмечено, что монослоистое заполнение поверхности  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  молекулами замещенных ферроценов придает ВТСП-материалу устойчивость к воздействию влаги.

Методом циклической вольтамперометрии было исследовано влияние небольших количеств воды на адсорбцию 11-меркаптоундеканоилферроцена (МУФ) на поверхности керамики  $\text{Tl}_{1.4}\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ .<sup>233</sup> Присутствие 5% воды в 0.1 М растворе МУФ в ацетонитриле существенно уменьшало степень заполнения поверхности керамики молекулами МУФ. При использовании в качестве растворителя этанола адсорбция практически не наблюдалась. В то же время при адсорбции МУФ из обезвоженных растворителей образовывался плотный и стабильный мономолекулярный слой хемосорбированного МУФ. Полагают, что причиной влияния воды на адсорбцию является образование в результате коррозии слоя  $\text{BaCO}_3$ , который не адсорбирует МУФ.

Прямые доказательства химического взаимодействия между аминогруппами и поверхностью  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  получены в исследованиях, проведенных с помощью рамановской спектроскопии.<sup>234</sup> Показано, что молекулы 4-аминопиридина хемосорбируются на поверхности сверхпроводника, образуя плотный мономолекулярный слой вертикально расположенных молекул; при этом аминогруппа координируется с поверхностными атомами меди сверхпроводника (рис. 7).

В небольшом обзоре ранних исследований по адсорбции органических молекул на ВТСП-материалах<sup>235</sup> приведены

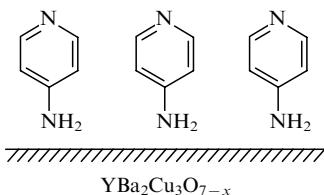


Рис. 7. Координация адсорбированных молекул 4-аминопиридина на поверхности ВТСП-керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>234</sup>

данные по хемосорбции ферроценов, содержащих различные лиганды, о спектрах комбинационного рассеяния мономолекулярного слоя на поверхности ВТСП-материалов и кинетике обменных процессов между адсорбентом и адсорбатом. Особое внимание удалено практическому использованию ВТСП-материалов, модифицированных адсорбированными органическими молекулами. Например, монослоистая адсорбция гидрофобных молекул на ВТСП-материалах может быть использована для предотвращения их коррозии во влажной атмосфере. Такая обработка, кроме того, существенно увеличивает адгезию между полимером и ВТСП-материалом. Сверхпроводники, покрытые монослоем органических молекул, могут служить основой для получения искусственных туннельных контактов, используемых в датчиках СКВИД (сверхпроводящих квантовых интерферометров). Они могут быть полезными и при решении ряда фундаментальных проблем физики ВТСП-материалов.

При адсорбции нафталина на керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  происходило увеличение  $T_c$  и возрастание транспортного критического тока.<sup>236</sup> Обработку проводили, погружая образец в хлороформ, содержащий нафталин в разных концентрациях. Согласно гравиметрическим данным, в результате такой обработки поверхность образца покрывается оболочкой из молекул нафталина толщиной от одного до нескольких сотен монослоев. Величину транспортного критического тока измеряли с помощью вибрационного магнитометра, применяя для этого кольцо, вырезанное из исследуемой керамики, а температуру перехода в сверхпроводящее состояние определяли посредством регистрации действительной части магнитной восприимчивости. Адсорбция нафталина из 0.2 М раствора в хлороформе не влияла на критические параметры сверхпроводимости образца. При увеличении концентрации нафталина в хлороформе до 1 моль·л<sup>-1</sup>  $T_c$  возрастала на 1.5 К. Дальнейшее увеличение концентрации нафталина в растворе не вызывало существенных изменений  $T_c$ . Так, после обработки образца в насыщенном растворе (3.5 моль·л<sup>-1</sup>) повышение  $T_c$  составило 1.62 К. Смыывание нафталина с образца чистым хлороформом приводило почти к полному восстановлению первоначальной температуры перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 8).

Следует отметить, что абсолютная величина амплитуды сигнала  $\chi'$  не зависела от обработки образца. Следовательно, адсорбция нафталина не изменяет долю сверхпроводящей фазы в образце. Величина транспортного критического тока после адсорбции нафталина из насыщенного раствора увеличивалась на 20%. Для анализа этого интересного явления были проведены дополнительные эксперименты по измерению затухания полного тока в сверхпроводящем кольце. Оказалось, что обработка образца нафталином никак не отражается на скорости затухания и, следовательно, не

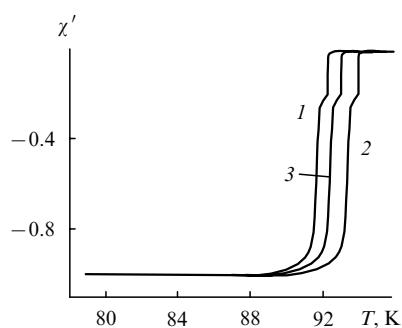


Рис. 8. Температурная зависимость действительной части ( $\chi'$ ) магнитной восприимчивости керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>236</sup>  
1 — исходный образец, 2 — после обработки насыщенным раствором нафталина в хлороформе, 3 — после отмывания обработанного образца чистым хлороформом.

влияет на энергию пиннинга (закрепления) джозефсоновских вихрей.

Механизм влияния адсорбированного нафталина на сверхпроводимость пока не выяснен. Возможно, образуется связь между незаполненной  $d$ -орбиталью иона Cu(III) сверхпроводника и молекулярной  $\pi$ -орбиталью нафталина, что облегчает перенос электрона на сверхпроводник и, как следствие, вызывает изменение его свойств.

Изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, обусловленное адсорбцией нафталина, невозможно объяснить донорно-акцепторными взаимодействиями, так как взаимодействие доноров электронов со сверхпроводниками, обладающими дырочной проводимостью, скорее всего должно уменьшать концентрацию носителей заряда и, следовательно, понижать, а не повышать  $T_c$ . Наблюдаемое в эксперименте увеличение  $T_c$ , по-видимому, определяется эффективным заряжением поверхности гранул сверхпроводника при адсорбции молекул нафталина.<sup>237</sup>

Выше показано, что влияние адсорбции органических молекул на свойства ВТСП-материалов обусловлено в основном донорно-акцепторными взаимодействиями или протеканием окислительно-восстановительных реакций с участием ионов меди и кислорода. В то же время высокая чувствительность критических параметров сверхпроводимости к внешнему магнитному полю дает основание предполагать сильное влияние на свойства сверхпроводника парамагнитных частиц — радикалов, обладающих магнитным моментом.

Исследовано влияние адсорбции стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) на транспортные свойства сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>238, 239</sup> Адсорбцию осуществляли при комнатной температуре путем погружения керамики в 0.2–2.0 М раствор ТЕМПО в хлороформе. Образец выдерживали в растворе в течение 12 ч и сушили на воздухе. Величину критического тока в зависимости от температуры измеряли с помощью вибрационного магнитометра. В контрольных экспериментах на образцах, выдержанных в чистом хлороформе в течение 30 дней, какого-либо влияния хлороформа на свойства керамики не наблюдалось. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние измеряли, регистрируя с помощью магнитометра, работающего на переменном токе, величину магнитной восприимчивости. На рис. 9 приведены зависимости транспортного тока  $I_c$  от температуры при различных концентрациях радикала в исходном растворе. Как видно, адсорбция радикала достаточно сильно влияет на величину критического тока в диапа-

зоне температур от 77.4 до 86 К. При содержании адсорбированных радикалов в керамике  $1.7 \cdot 10^{-2}$  мас.% во всем исследованном интервале температур критический ток был больше, чем в исходном, не обработанном образце. Дальнейшее увеличение содержания радикала приводило к уменьшению  $I_c$  (см. рис. 9). Температура перехода исследуемой керамики в сверхпроводящее состояние до и после адсорбции радикалов оставалась неизменной.

Механизм влияния на сверхпроводимость адсорбированных молекул, имеющих собственный магнитный момент, по-видимому, достаточно сложен. С целью выявления особенностей этого влияния результаты специально проведенных дополнительных экспериментов анализировали в рамках модели межгранулярной проводимости.<sup>240</sup> В общем виде зависимость критического тока от температуры для различных контактов между гранулами имеет вид

$$I_c(T) = I_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n, \quad (3)$$

где  $I_c(0)$  — критический ток, полученный экстраполяцией к 0 К;  $n$  — показатель, отражающий природу контактов между гранулами, может принимать значения от 1 до 2. На рис. 10 приведены рассчитанные зависимости критического тока  $I_c(0)$  и показателя  $n$  от концентрации радикалов.<sup>238, 239</sup> Видно, что в отсутствие радикалов  $n = 2$ , при небольшой их концентрации —  $n < 2$ . Это означает, что после адсорбции радикала контакт типа SNS превращается в контакт типа SNINS, или, другими словами, межгранулярная связь улучшается, приобретая характер, близкий к классическому джозефсоновскому переходу.<sup>240</sup> В то же время уменьшается и абсолютная величина критического тока, что, по-видимому, связано с влиянием магнитного поля радикала на межгранулярную связь. При дальнейшем увеличении концентрации радикала  $n$  в конечном счете снова становится равным двум. Изменение межгранулярной проводимости коррелирует с изменением критического тока  $I_c(0)$ . Рост последнего при больших концентрациях радикала, по-видимому, связан с особенностью поведения высококонцентрированных магнитных сред. Так, известно, что при концентрации парамагнитных частиц, превышающей некоторое определенное значение, наблюдается значительное изменение ориентации спинов и уменьшается суммарный магнитный момент среды. Следовательно, в нашем случае увеличение концентрации стабильных радикалов должно приводить к ослаблению влияния магнитных моментов на проводимость межгранулярной прослойки, что и подтверждается на опыте.

Исследование транспортных свойств ВТСП-керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при захвате магнитного поля гранулами

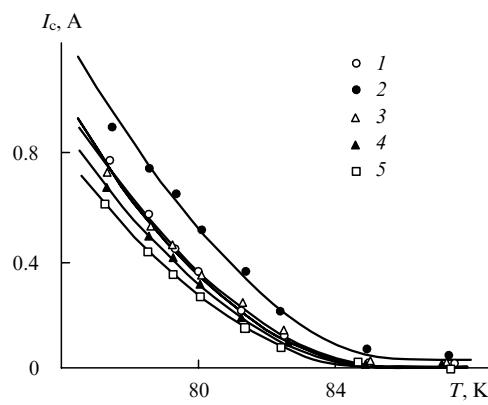


Рис. 9. Температурная зависимость критического тока в композиционном материале  $\text{TEMPO}_y\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при содержании стабильного радикала: 0 (1),  $1.7 \cdot 10^{-2}$  (2),  $4.2 \cdot 10^{-2}$  (3),  $8.5 \cdot 10^{-2}$  (4),  $1.7 \cdot 10^{-1}$  мас.% (5).<sup>238, 239</sup>

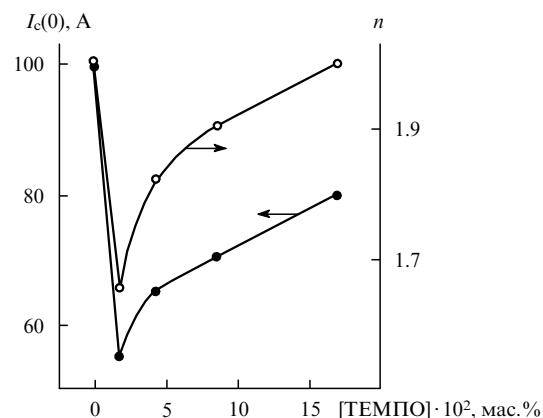


Рис. 10. Зависимость величины критического тока, экстраполированной к 0 К, и показателя степени  $n$  в уравнении (3) от концентрации стабильных радикалов ТЕМПО в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>238, 239</sup>

образца показало, что при определенных параметрах магнитного поля, «вмороженного» в гранулы, действительно наблюдается увеличение критического тока между гранулами.<sup>242</sup> Более того, обработка кольца сверхпроводящей керамики стабильными радикалами не приводит к изменению скорости затухания наведенного в нем тока. Следовательно, дополнительные центры пиннинга не образуются, и увеличение транспортного критического тока в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  после адсорбции стабильных радикалов происходит, по-видимому, в основном благодаря «вмораживанию» магнитного поля радикала в гранулы образца. Экспериментально показано,<sup>241</sup> что взаимодействие джозефсоновских и абрикосовских вихрей может приводить к существенному увеличению критического тока. Нельзя также исключить влияния на межгранулярную связь и донорно-акцепторных свойств стабильного радикала, что, вероятно, проявляется в изменении показателя  $n$  в уравнении (3). Однако основная роль все же принадлежит «вмораживанию» магнитного поля радикала в гранулы образца.

Критические параметры сверхпроводимости керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , содержащей адсорбированные радикалы, зависят от температуры, до которой был предварительно охлажден образец перед измерениями.<sup>243</sup> Характер температурной зависимости магнитной восприимчивости свидетельствует о возрастании критических параметров сверхпроводимости при охлаждении образца. Это объясняется тем, что при более низких температурах в гранулы «вмораживается» больший магнитный поток от молекулы радикала, что и приводит к увеличению критических параметров.

Исследовано влияние адсорбции стабильного радикала дифенилиптилгидразила (ДФПГ) на сверхпроводимость керамики  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ .<sup>244</sup> Перед проведением эксперимента поверхность исследуемого образца очищали от адсорбированной воды,  $\text{CO}_2$  и органических загрязнений путем прокаливания в муфельной печи при 473 К в вакууме в течение часа. Затем очищенный образец переносили в стеклянную ампулу, содержащую порошок ДФПГ, и запаивали. Адсорбцию ДФПГ осуществляли путем нагрева ампулы до 473 К в течение 20 мин. После этого ампулу разбивали и образец переносили в ячейку для измерения магнитных свойств. Для контроля всю описанную выше процедуру проводили также в отсутствие ДФПГ. Параметры сверхпроводимости исследуемого образца измеряли магнитометром, работающим на переменном токе. На рис. 11 приведена зависимость магнитной восприимчивости керамики  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$  от температуры. Видно, что после

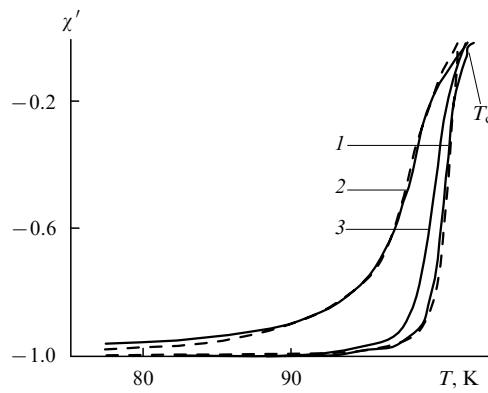


Рис. 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости керамики  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ .<sup>244</sup>

1 — исходный образец, 2 — после адсорбции радикала ДФПГ, 3 — после прогрева в герметичной ампуле в течение 1 ч. Сплошные линии — эксперимент, пунктирные — расчет действительной части магнитной восприимчивости в рамках простой модели Кима.

адсорбции радикала кривая сдвигается в область низких температур, это соответствует ухудшению токонесущей способности образца. Термовая обработка керамики также приводит к ухудшению сверхпроводимости, но изменения при этом значительно меньше. Экспериментальные значения магнитной восприимчивости сопоставляли со значениями действительной части магнитной восприимчивости, рассчитанной в рамках простой модели Кима.<sup>245</sup> Хорошее совпадение данных эксперимента и расчета достигалось в предположении, что на межгранулярную прослойку действует постоянное магнитное поле 0.13 мТл (см. рис. 11, кривая 2).

Зная величину магнитной индукции  $B$ , можно оценить расстояние  $d$ , на котором находится молекула адсорбированного радикала от межгранулярного контакта:

$$d = \left( \frac{2\mu}{B} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где  $\mu = g\beta S$  — магнитный момент радикала,  $g = 2$  —  $g$ -фактор свободного электрона,  $\beta$  — магнетон Бора,  $S = 1/2$  — спиновое квантовое число. Подставив в формулу (4) указанное выше значение  $B = 0.13$  мТл, получим  $d = 5.6$  нм. Это расстояние хорошо согласуется с толщиной несверхпроводящего слоя, который, как правило, находится на поверхности сверхпроводника и оценивается в 3–5 нм.<sup>246</sup> Такое соответствие свидетельствует в пользу предложенной модели влияния магнитного поля адсорбированного радикала на величину межгранулярного тока в сверхпроводящей керамике.

Спектр ЭПР радикала ДФПГ, адсорбированного на поверхности керамики  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ , находящейся в сверхпроводящем состоянии при температуре 77.4 К, состоит из двух линий (рис. 12). По мере нагревания образца высокополевая линия дублета начинает сдвигаться в сторону низких полей, и, поскольку положение низкополевой линии остается неизменным, расщепление уменьшается. При 125 К, т.е. при температуре выше  $T_c$ , высокополевая линия сливаются с низкополевой, и остается синглет, соответствующий линии в спектре ЭПР радикала ДФПГ. Отсюда следует, что не изменяющая своего положения низкополевая линия дублета относится к адсорбированному радикалу, который находится на большом расстоянии от сверхпроводящей фазы. По этой причине данная фаза и не оказывает влияния на низкополевую линию. Сдвиг высокополевой линии при возрастании температуры может быть вызван следующими причинами. Во-первых, магнитный поток, захваченный гранулами сверхпроводящего образца (абрикосовские вихри), находящегося во внешнем магнитном поле с  $B_0 \approx 0.33$  мТл, изменяет параметры магнитного поля вблизи адсорбированного радикала. Во-вторых, магнитный момент адсорбиро-

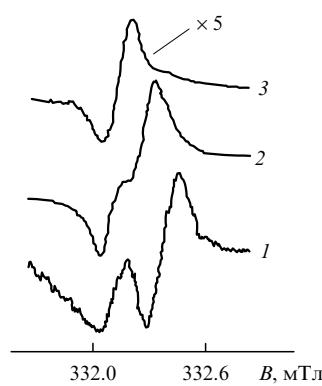


Рис. 12. Спектры ЭПР радикала ДФПГ, адсорбированного на поверхности сверхпроводящей керамики  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_z$ , зарегистрированные при температурах 77.4 (1), 89 (2) и 125 К (3).<sup>244</sup>

ванного радикала имеет «зеркальное» изображение в диамагнитной поверхности сверхпроводящего образца, и, возможно, положение линии в спектре ЭПР радикала определяется магнитным полем уже этого «зеркального» диполя.

## 2. Интеркаляция молекул органических соединений в кристаллическую структуру высокотемпературного сверхпроводящего материала

Характерной особенностью ВТСП-материалов является их слоистая структура, которая играет важную роль при переходе в сверхпроводящее состояние. Как отмечено выше и как показано в работе<sup>247</sup>, интеркаляция атомов и молекул в структуру слоистых твердых тел существенно изменяет их химические и физические свойства. Например, при интеркаляции молекул пиридина в сверхпроводник  $TaS_2$  наблюдалось значительное (от 0.5 до 4.5 К) увеличение температуры перехода в сверхпроводящее состояние.<sup>248</sup> Следовательно, можно ожидать, что интеркаляция молекул органических соединений в ВТСП-материал будет оказывать сильное влияние на критические параметры сверхпроводимости. Было даже высказано мнение, что интеркаляция молекул органических соединений в слоистые неорганические материалы может привести к получению сверхпроводников с высокими критическими температурами.<sup>249</sup>

Подходящими объектами для исследования влияния интеркаляции на сверхпроводимость могут служить висмутовые и таллиевые оксидные сверхпроводники. Действительно, магнитные свойства керамики  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  с  $T_c = 105$  К претерпевали при обработке бензолом любопытные изменения.<sup>250</sup> Полученный после помола массивного керамического образца порошок с размером частиц  $\sim 50$  мкм заливали бензолом и выдерживали при комнатной температуре от 10 мин до 2.5 ч. Затем бензол выпаривали при 308 К, после чего порошок помещали в расплавленный парафин для предотвращения электрического контакта между отдельными гранулами. Полученные таким образом образцы, как правило, проявляли слабый парамагнетизм с абсолютной восприимчивостью  $10^{-7}$  или ферромагнетизм с намагниченностью  $10^{-9} A \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ .

Образцы керамики, выдержаные в бензole в течение 20–30 мин, обладали необычными электрофизическими свойствами. Во-первых, при комнатной температуре был зарегистрирован относительно большой диамагнитный отклик и наблюдались гистерезисные явления в малых магнитных полях. Так, при 300 К намагниченность в полях 10 мТл составила  $8 \cdot 10^{-6} A \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ . Во-вторых, скачкообразное изменение внешнего магнитного поля сопровождалось релаксацией намагниченности. В-третьих, многократное циклическое изменение температуры образца в интервале от 77.4 до 300 К приводило к постепенному уменьшению начальной намагниченности. Например, после первого охлаждения максимальная намагниченность образца составила  $2 \cdot 10^{-5} A \cdot m^2 \cdot g^{-1}$ , а после второго и третьего охлаждений — только  $8 \cdot 10^{-6}$  и  $4 \cdot 10^{-6} A \cdot m^2 \cdot g^{-1}$  соответственно. В-четвертых, при температуре 300 К в спектре ЭПР образца наблюдался низкопольевой сигнал микроволнового поглощения. Многократное циклическое изменение температуры образца приводило к уменьшению этого сигнала. Рентгенодифракционный анализ позволил обнаружить дополнительные рефлексы, связанные, по-видимому, с появлением в образце новой фазы. Такие необычные физические свойства керамики  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ , содержащей интеркалированный бензол, могут быть связаны с проявлением сверхпроводимости. Поэтому авторы работы<sup>250</sup> считают, что им удалось зарегистрировать присутствие небольшой доли сверхпроводящей фазы в образце при комнатной температуре. К сожалению, описанные явления наблюдались только на отдельных образцах. Воспроизвести их на других образцах или увеличить

долю сверхпроводящей фазы, варьируя условия обработки, не удалось.

В дальнейшем было предпринято подробное исследование интеркаляции плоских ароматических молекул в сверхпроводящую керамику.<sup>251</sup> Интеркаляцию бензола и фталоцианиновых комплексов меди и никеля в висмутовые керамики  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  и  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  и в таллиевую керамику  $Tl_2Ca_2BaCu_2O_x$  осуществляли в запаянных герметизированных ампулах при 273–423 К. Как и в работе<sup>250</sup>, при комнатной температуре исследованные керамики проявляли необычные электрофизические свойства: намагниченность образца после отключения внешнего магнитного поля некоторое время продолжала сохраняться, наблюдался низкопольевой сигнал микроволнового поглощения, кривые намагниченности имели необычную форму и в небольших магнитных полях (1–2 мТл) была зарегистрирована отрицательная намагниченность. Методами рентгеновской дифракционной и рамановской спектроскопии показано, что названные выше органические соединения локализуются между двойными слоями  $Tl-O$  или  $Bi-O$  (см. рис. 1,с).

Интеркаляция цинковых и никелевых комплексов фталоцианина также оказывала влияние на свойства висмутовой и таллиевой ВТСП-керамик. В работе<sup>252</sup>, как и в предыдущих исследованиях,<sup>250, 251</sup> были зарегистрированы необычные электрофизические свойства этих керамик при комнатной температуре. Так, при 300 К намагниченность интеркалированного в керамику металлофталоцианина оказалась аномально большой, на два порядка превышающей намагниченность свободного металлофталоцианинового комплекса. В сверхпроводящем состоянии (при 90 К) намагниченность керамики с интеркалированным комплексом была на порядок меньше и составляла  $10^{-2} A \cdot cm^2 \cdot g^{-1}$ . При измерении зависимости намагниченности образцов  $(NiPc)_{0.1}Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  и  $(NiPc)_{0.09}Tl_2Ca_2BaCu_2O_x$  ( $Pc = C_{32}H_{16}N_8$ ) от температуры уже начиная с 250 К наблюдалось заметное различие кривых, полученных в режимах охлаждения в магнитных полях и без поля. Такие необычные магнитные свойства могут свидетельствовать о сверхпроводимости рассматриваемых образцов при сравнительно высоких температурах. Авторы работ<sup>250–252</sup> высказали некоторые предположения о природе наблюдаемых явлений. По их мнению, молекулы ароматических соединений, для которых характерна сильная делокализация электронов, при внедрении в слоистую структуру сверхпроводника образуют новый композитный материал. Этот материал может проявлять необычные физические свойства, напоминающие в некоторых отношениях свойства сверхпроводников, что связано прежде всего с возможностью образования квазичастиц — «энионов» с полузелой статистикой. Теоретически показано,<sup>253</sup> что подобные квазичастицы, присутствующие в двумерных электронных системах, способны генерировать сверхпроводящее состояние, переход в которое происходит по отличающемуся от общепринятого механизму и характеризуется более высокой  $T_c$ .

Кроме того, для объяснения сверхпроводимости интеркалированных композиционных материалов может быть привлечен экситонный механизм.<sup>254</sup> Действительно, интеркаляция органических молекул в слоистые кристаллические системы приводит к образованию «сэндвичей» из чередующихся тонких металлических слоев и диэлектрических прослоек. В таких системах может образовываться пара электрон–дырка (экситон). Высокая намагниченность интеркалированных висмутовых и таллиевых ВТСП-оксидов может быть связана и с коллективным орбитальным вкладом π-электронов ароматических молекул, которые, благодаря структурным особенностям материала, способны образовывать двухмерные проводящие слои. Согласно рентгеноструктурным данным,<sup>252</sup> интеркаляция существенно изменяет структуру материала. При этом меняются расстояния не только между структурными слоями  $Tl-O$  и  $Bi-O$ , но

и между атомами в направлении осей *a* и *b* (см. рис. 1,*c*). Подобные трансформации отражаются на электронном состоянии иона меди и приводят к переходу от обычной фазы с антиферромагнитным упорядочением спиновых состояний меди к ферромагнитной фазе. Влияние на этот процесс количества интеркалированного в керамику металлофталоцианина наблюдалось на примере системы  $(\text{NiPc})_x \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ .<sup>252</sup>

## V. Влияние сверхпроводимости на электронное состояние адсорбированных молекул и на процессы адсорбции

В работе<sup>255</sup> исследовано влияние сверхпроводимости подложки на время жизни флуоресценции адсорбированного красителя 1,4-ди(5-фенилоксазолил-2)бензола (POPOP). Адсорбцию красителя на керамической подложке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  осуществляли, обрабатывая образец  $10^{-3}$  М раствором POPOP в течение 100 с в толуоле с последующей сушкой на воздухе. В результате такой обработки ширина температуры перехода подложки в сверхпроводящее состояние  $\Delta T = 1$  К увеличивалась за счет расширения в сторону низких температур до  $\Delta T = 8$  К. Время жизни флуоресценции  $\tau$  при каждой конкретной температуре рассчитывали по экспоненциальному кинетическому закону ослабления флуоресценции красителя, возбуждаемой светом с длиной волны  $\lambda = 330$  нм. На рис. 13 представлены зависимости относительного удельного сопротивления подложки ( $\rho/\rho_{298}$ , где  $\rho_{298} = 2 \cdot 10^{-3}$  Ом·см — сопротивление подложки при 298 К) и времени жизни флуоресценции адсорбированного POPOP ( $\tau$ ) от температуры. При понижении температуры в области перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается скачкообразное увеличение  $\tau$ . В контрольных экспериментах, где измеряли время жизни флуоресценции молекул POPOP, адсорбированных на несверхпроводящей подложке сходного состава, подобная зависимость  $\tau$  от температуры не обнаруживалась.

Таким образом, скачкообразное увеличение времени жизни синглетного электронно-возбужденного состояния POPOP при понижении температуры связано с особенностями сверхпроводящего состояния подложки. Вероятно, наиболее существенными являются следующие моменты. Во-первых, при переходе керамики в сверхпроводящее состояние происходят небольшие структурные изменения ее кристаллической решетки,<sup>256,257</sup> которые могут повлиять на геометрию адсорбированной молекулы и тем самым изменить время жизни электронно-возбужденного состояния. Во-вторых, при переходе в сверхпроводящее состояние изменяется константа диэлектрической проницаемости поверхностного слоя ВТСП-материала,<sup>258</sup> это приводит к

изменению напряженности электрического поля вблизи поверхности и, следовательно, может оказаться на вероятности безызлучательных переходов возбужденных молекул адсорбата. В-третьих, при переходе подложки в сверхпроводящее состояние может уменьшаться взаимодействие электронно-возбужденной молекулы адсорбата с электронами проводимости подложки, что также влияет на времена жизни люминесценции.

В работе<sup>258</sup> наблюдалось влияние сверхпроводимости подложки на электронное состояние адсорбированной молекулы: при температуре перехода подложки в сверхпроводящее состояние скачкообразно менялся квантовый выход люминесценции органического красителя эритрозина, адсорбированного на поверхности сверхпроводника. В качестве сверхпроводника были использованы объемный керамический образец  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $T_c = 87$  К), эпитаксиальная поликристаллическая пленка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $T_c = 50$  К) и пленка низкотемпературного сверхпроводника NdN ( $T_c = 13.5$  К). Квантовый выход люминесценции эритрозина, нанесенного на низкотемпературный сверхпроводник NdN, при  $T_c$  претерпевал небольшое (5%) скачкообразное изменение, причем выше и ниже этой точки квантовый выход практически не зависел от температуры. Иная картина наблюдалась при адсорбции красителя на подложках из ВТСП-материалов. Квантовый выход люминесценции эритрозина, адсорбированного на поликристаллической пленке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , при переходе последней в сверхпроводящее состояние возрастал на 100%. При адсорбции эритрозина на массивную керамику  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  квантовый выход существенно изменялся вблизи температур 50 и 90 К, которые соответствуют двум сверхпроводящим подсистемам — межгранулярным прослойкам и гранулам соответственно. Авторы работы<sup>258</sup> пришли к выводу, что квантовый выход люминесценции красителя меняется при переходе адсорбата в сверхпроводящее состояние вследствие изменения диэлектрической проницаемости материала.

Описан оригинальный способ разделения диамагнитных и парамагнитных молекул на пористой мемbrane из сверхпроводящего материала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .<sup>259</sup> В сверхпроводящем состоянии пористая керамика «прозрачна» для молекул азота, но задерживает парамагнитные молекулы кислорода. После прохождения газовой смеси (воздуха) через такую мембрану отношение концентраций  $\text{O}_2 : \text{N}_2$  уменьшалось в шесть раз. На несверхпроводящей мембране при тех же температурах эффект разделения газов отсутствовал. Авторы объясняют это большой, сопоставимой с энергией теплового движения молекул, энергией взаимодействия между магнитным моментом триплетной молекулы кислорода и его зеркальным отображением в сверхпроводящей поверхности вещества мембранны. При этом эффективное сечение взаимодействия молекулы кислорода со сверхпроводником становится больше и парамагнитная молекула кислорода проникает через мембрану труднее, чем диамагнитная молекула азота.

Особенности взаимодействия ВТСП-материалов с заряженными или магнитно-активными частицами обусловливают возможность практического применения таких материалов. Например, обнаружено и исследовано явление фокусировки электронных и ионных пучков, проходящих через сверхпроводящую трубку, изготовленную из ВТСП-керамики.<sup>260–262</sup> Теоретическая оценка<sup>260</sup> фокусирующего действия сверхпроводящей поверхности на поток свободных электронов или ионов показала, что при определенных скоростях движения потока фокусирующая сила может быть сравнима с силой кулоновского отталкивания заряженных частиц в пучке или даже превышать ее. Накоплен большой экспериментальный и теоретический материал, свидетельствующий о возможности подобного применения ВТСП-материалов.<sup>261</sup> Например, в работе<sup>262</sup> экспериментально изучали прохождение электронного пучка через

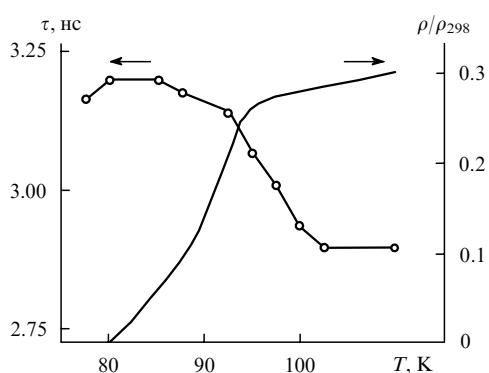


Рис. 13. Температурные зависимости относительного удельного сопротивления подложки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и времени жизни флуоресценции адсорбированного на этой подложке красителя POPOP.<sup>255</sup>

сверхпроводящую трубку из висмутовой керамики с  $T_c = 105$  К: пучок электронов с энергией 340 кэВ, интенсивностью 0.8 кА и диаметром 8 мм направляли в сверхпроводящую трубку. На выходе из трубы был зарегистрирован пучок электронов, сфокусированный до диаметра 1.1 мм.

Авторы настоящего обзора детально исследовали взаимодействие сверхпроводника с магнитно-активными частицами.<sup>263, 264</sup> Изучены особенности низкотемпературной адсорбции и десорбции кислорода и аргона на фракции 0.25–0.50 мм порошка сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Получены изотермы адсорбции аргона и кислорода в диапазоне температур от 77.4 до 98 К.

Десорбционные кривые полностью совпадали с адсорбционными. Следовательно, адсорбция аргона и кислорода на оксиде  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  обратима и может считаться физической. Экспериментальные изотермы адсорбции аргона и кислорода во всем исследованном интервале температур относятся ко «второму типу»<sup>265</sup> и хорошо описываются теорией полимолекулярной адсорбции БЭТ.<sup>266</sup> Зависимость удельной поверхности сверхпроводящего адсорбента от температуры, рассчитанная по уравнению БЭТ при адсорбции кислорода, существенно отличается от аналогичной зависимости, полученной при адсорбции аргона (рис. 14). Согласно теории БЭТ, геометрические размеры поверхности не зависят от температуры, а определяются природой материала. Этому положению полностью соответствует низкотемпертурная адсорбция аргона. Измеренная по аргону удельная поверхность изученного образца составила  $1.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

При адсорбции парамагнитных молекул кислорода возникает иная ситуация. При температуре 77.4 К, когда адсорбент находится в сверхпроводящем состоянии, количество кислорода, адсорбированного в монослое, более чем в два раза меньше, чем в случае аргона. По мере повышения температуры количество адсорбированного кислорода растет, и когда адсорбент выходит из состояния сверхпроводимости, кислород адсорбируется точно так же, как и диамагнитный аргон (см. рис. 14). Для контроля была исследована адсорбция кислорода на несверхпроводящем адсорбенте, приготовленном нагреванием исходного сверхпроводящего адсорбента на воздухе до 873 К с последующим закаливанием до комнатной температуры. В этом случае удельная поверхность не зависит от температуры, а некоторое ее уменьшение по сравнению с удельной поверхностью исходного сверхпроводящего адсорбента, по-видимому, связано с незначительным спеканием мелких гранул в ходе термообработки керамики при 873 К.

Несомненно, аномалия, наблюдающаяся при низкотемпературной адсорбции молекуларного кислорода на ВТСП-керамике, связана с парамагнетизмом молекул  $\text{O}_2$  и со сверхпроводящим состоянием адсорбента. Авторы

работы<sup>259</sup> считают, что полный диамагнетизм адсорбента, возникающий при переходе в сверхпроводящее состояние, приводит к дополнительному взаимодействию между ним и парамагнитной молекулой кислорода. Однако, как показывает оценка, энергия отталкивания между магнитным моментом кислорода и его зеркальным изображением в сверхпроводящем адсорбенте может быть сопоставима с энергией теплового движения только на расстоянии, равном диаметру молекулы. При этом не учитывается «лондоновская» глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник и толщина возможного слоя несверхпроводящей фазы на поверхности адсорбента. Более разумным является предположение о том, что отталкивающая сила возникает благодаря взаимодействию магнитного момента с магнитным потоком, «вмороженным» в гранулы сверхпроводящего адсорбента.<sup>267</sup>

С ростом температуры диамагнетизм адсорбента уменьшается, и синхронно увеличивается количество адсорбированного кислорода, которое стремится к предельному значению, соответствующему полному покрытию поверхности. Измерения «чистой» теплоты адсорбции

$$Q_a = q_{st} - q_L,$$

где  $q_{st}$  — изостерическая теплота адсорбции,  $q_L$  — теплота конденсации адсорбата на плоской поверхности, также свидетельствуют о существенном различии процессов адсорбции молекулярного кислорода на сверхпроводящем и несверхпроводящем адсорбентах. По мере заполнения поверхности несверхпроводящего адсорбента кислородом значение  $Q_a$  монотонно уменьшается (рис. 15). Это согласуется с обычными представлениями об адсорбции на твердых непористых телах с «классической» неоднородной поверхностью. В случае же адсорбции кислорода на сверхпроводящем адсорбенте  $Q_a$ , напротив, растет. Это может быть следствием образования новых адсорбционных центров при заполнении поверхности молекулами кислорода вследствие нарушения сверхпроводимости в приповерхностной области сильным магнитным полем адсорбированной молекулы.

Продолжением работ<sup>263, 264</sup> стало исследование передачи тепла от нагревателя к сверхпроводнику молекулами аргона, азота, гелия или кислорода.<sup>268</sup> Известно, что процесс передачи тепла от газа к твердому телу происходит эффективно только в том случае, если столкновение молекул газа с поверхностью является неупругим. Поэтому, исходя из приведенных выше данных об адсорбции парамагнитных молекул,<sup>112, 263</sup> можно предположить, что кислород передает тепло сверхпроводнику менее эффективно, чем молекулы, не имеющие магнитного момента. Эффективность передачи тепла молекулами газа поверхности сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  оценивали по времени нагрева образца

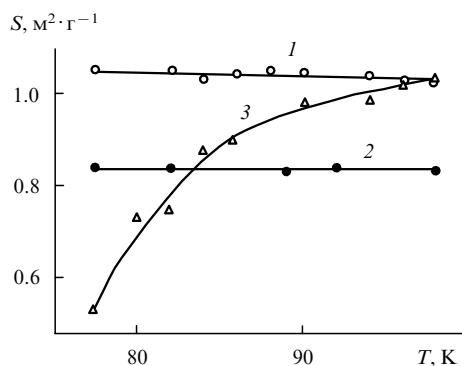


Рис. 14. Температурные зависимости величин удельной поверхности, измеренных методом БЭТ по адсорбции Ar (1) и  $\text{O}_2$  (2, 3) на адсорбенте  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , находящемся в сверхпроводящем (1, 3) и несверхпроводящем (2) состояниях.<sup>263</sup>

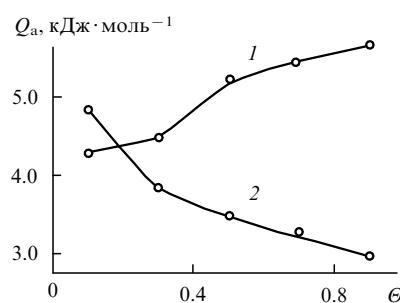


Рис. 15. Зависимость «чистой» теплоты адсорбции ( $Q_a$ ) кислорода на керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , находящейся в сверхпроводящем (1) и несверхпроводящем (2) состояниях, от степени заполнения ( $\theta$ ) поверхности молекулярным кислородом в диапазоне температур 77.4–96 К.<sup>263</sup>

до  $T_c$ . Образцы керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  имели разные критические параметры: образец Y1 характеризовался большой напряженностью первого критического магнитного поля гранул  $H_{c1g} = 1.02 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $T_c = 89.1 \text{ K}$ , а образец Y2 — параметрами  $H_{c1g} = 1.4 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $T_c = 91.3 \text{ K}$ . Микрофотографии сколов образцов Y1 и Y2, сделанные с помощью электронного сканирующего микроскопа, показали, что они существенно различаются по морфологии: образец Y1 состоит из явно выраженных ориентированных монолитных блоков с характерными поперечными размерами  $\sim 40 \times 100 \text{ мкм}$ , а образец Y2 — из беспорядочно ориентированных гранул со средним размером  $\sim 10 \text{ мкм}$ .

Время от момента включения нагревателя до перехода керамики в нормальное состояние в разных газовых средах измеряли в ячейке (рис. 16), помещенной в катушку взаимной индуктивности для регистрации магнитной восприимчивости образцов. На рис. 17 представлены экспериментальные зависимости времени нагрева ( $t_c$ ) образца до температуры сверхпроводящего перехода в атмосфере азота или кислорода от давления этих газов в измерительной ячейке. При нагревании образца Y1 в атмосфере кислорода время  $t_c$  было явно больше, чем в атмосфере азота. На образце Y2 и на образце Y1, покрытом парафиновой пленкой, время  $t_c$  не зависело от того, в какой атмосфере производилось нагревание. Кроме того, время нагрева образца Y1 в атмосфере кислорода зависело от напряженности внешнего магнитного поля, прикладываемого к образцу после его охлаждения (рис. 18). Пока напряженность внешнего магнитного поля не превышала  $H_{c1g}$  для данного образца, время  $t_c$  оставалось постоянным. Дальнейшее увеличение напряженности поля приводило к уменьшению  $t_c$ . На основании этих экспериментов можно сделать вывод, что молекулы кислорода хуже передают тепло сверхпроводящему образцу с высокими критическими параметрами.

Существенным отличием молекулы кислорода от молекулы азота является наличие магнитного момента, поэтому можно полагать, что именно его взаимодействие со сверхпроводником ответственно за наблюдаемое явление. Как было показано выше,<sup>263</sup> наличие у кислорода магнитного

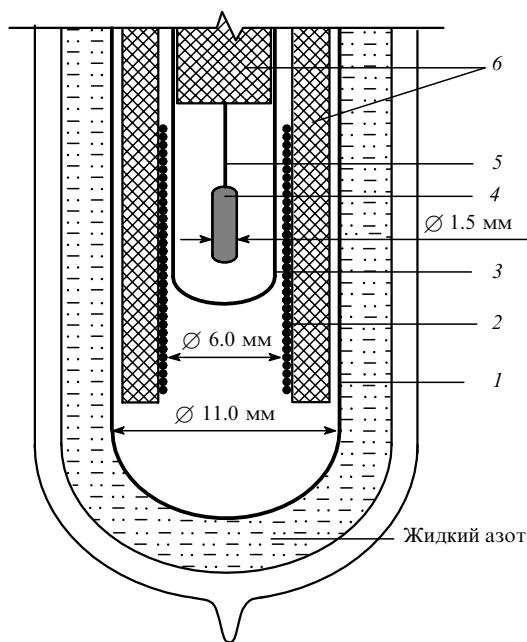


Рис. 16. Схема измерительной ячейки для регистрации скорости нагрева ВТСП-материала в атмосфере азота или кислорода.<sup>268</sup>  
1 — внешняя стеклянная колба измерительной ячейки, 2 — нагреватель, 3 — кварцевая ампула, 4 — образец, 5 — капроновая нить, 6 — теплоизоляция.

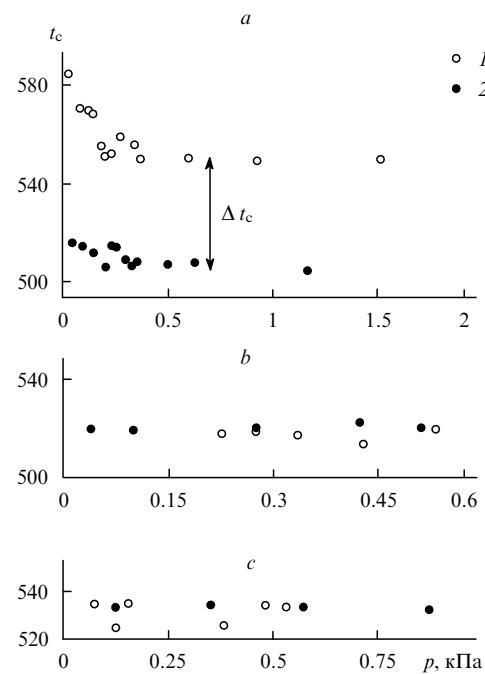


Рис. 17. Зависимость времени нагрева образца до температуры сверхпроводящего перехода от давления кислорода (1) и азота (2) в измерительной ампуле.<sup>268</sup>

a — измерения на образце Y1; b — измерения на образце Y1, покрытом парафиновой пленкой; c — измерения на образце Y2.

момента может способствовать уменьшению его адсорбции на поверхности сверхпроводника. По-видимому, и в этом случае молекулы кислорода хуже переносят тепло потому, что они упруго отражаются от поверхности сверхпроводника. Учитывая, что характер столкновения молекул кислорода с поверхностью сверхпроводника зависит от его критических параметров, можно предложить новую модель взаимодействия магнитного момента кислорода со сверхпроводником. В отличие от ранее предложенной модели взаимодействия магнитного момента с мейсснеровской фазой сверхпроводника,<sup>259</sup> в работах<sup>267, 269</sup> предполагается, что сила отталкивания магнитного момента от поверхности сверхпроводника описывается степенной функцией

$$F \propto d^{-n},$$

где показатель  $n$  зависит от расстояния  $d$  между магнитом, создающим магнитное поле, и сверхпроводником. На больших расстояниях и в случаях, когда напряженность магнит-

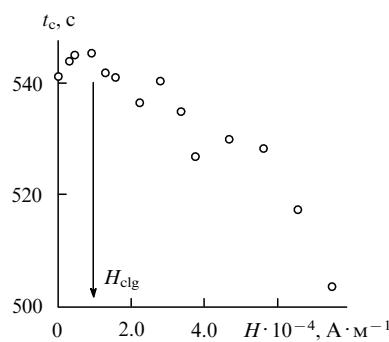


Рис. 18. Зависимость времени нагрева образца Y1 до температуры потери сверхпроводимости от напряженности внешнего магнитного поля.<sup>268</sup>

нога поля магнита не превышает напряженности первого критического поля сверхпроводника,  $n = 4$ , что соответствует обычному диполь-дипольному взаимодействию. При малых расстояниях и в достаточно сильных магнитных полях характер взаимодействия магнита со сверхпроводником существенно меняется. Магнитное поле магнита проникает в объем сверхпроводника, благодаря чему он переходит в смешанное состояние. В этом случае взаимодействие описывается вихревой моделью, согласно которой магнитный поток от магнита «вмогивается» в объем гранул, создавая сетку вихревых линий, выходящих на поверхность сверхпроводника и способных взаимодействовать с магнитом. Энергия взаимодействия выражается формулой<sup>270</sup>

$$E = \frac{mH_{\text{cig}}\delta}{\pi d}, \quad (5)$$

где  $m$  — магнитный момент,  $\delta$  — толщина сверхпроводника. Заметим, что в этом случае энергия взаимодействия существенно меньше зависит от расстояния, чем в мейсснеровской модели ( $d^{-1}$  вместо  $d^{-3}$ ).

Согласно сделанной оценке, энергия взаимодействия между магнитным моментом кислорода и поверхностью образца Y1 достаточно велика и становится сравнимой с тепловой энергией  $kT$  на расстоянии  $d \approx 5$  нм. Это расстояние значительно больше размера самой молекулы кислорода и толщины возможных несверхпроводящих фаз, которые, как правило, находятся на поверхности ВТСП-материалов. Энергия взаимодействия с поверхностью образца Y2 становится равной тепловой энергии  $kT$  лишь при  $d \approx 0.05$  нм, что меньше размеров молекулы кислорода, и отталкивания в этом случае не происходит. Это соответствует экспериментальным результатам, приведенным выше.

Таким образом, сверхпроводимость влияет на процессы адсорбции и столкновения парамагнитных молекул с поверхностью сверхпроводника.<sup>263, 264, 268</sup> Существенно, что эти процессы контролируются также внешним магнитным полем.<sup>271</sup>

Очень «чувствительны» к состоянию поверхности гетерогенные химические реакции. После выдерживания сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в потоке атомов водорода измеряли силу отдачи, возникающую в процессе десорбции молекул водорода, приобретающих неравновесную поступательную энергию после их рекомбинации на поверхности.<sup>272</sup> Измерения проводили весовым методом в интервале температур 78–350 К. Сила отдачи не зависела от температуры, пока сверхпроводник находился в нормальном состоянии. После его перехода в сверхпроводящее состояние было зарегистрировано уменьшение силы отдачи. Авторы связывают это с изменением магнитного состояния поверхности. Температурная зависимость силы отдачи хорошо коррелирует с изменением относительной интенсивности ферромагнитного резонансного поглощения сверхпроводника. Эта корреляция указывает на то, что рекомбинация атомов водорода протекает на поверхностных антиферромагнитно упорядоченных ионах  $\text{Cu}^+$ . Охлаждение подложки изменяет магнитное упорядочение и, следовательно, влияет на концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$  на поверхности. Уменьшение силы отдачи ниже температуры перехода подложки в сверхпроводящее состояние, по-видимому, связано с магнитным экранированием ионов  $\text{Cu}^+$  благодаря полному диамагнетизму сверхпроводника.

В работах<sup>273, 274</sup> была исследована низкотемпературная каталитическая реакция *ортопара*-конверсии молекулярного водорода на сверхпроводящем катализаторе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Каталитическую активность сверхпроводника при различных температурах оценивали хроматографическим методом по амплитуде сигнала *пара*-водорода на выходе из реактора. Зависимость эффективной константы скорости каталитической *ортопара*-конверсии от температуры приведена на рис. 19. Видно, что начиная с 90 К

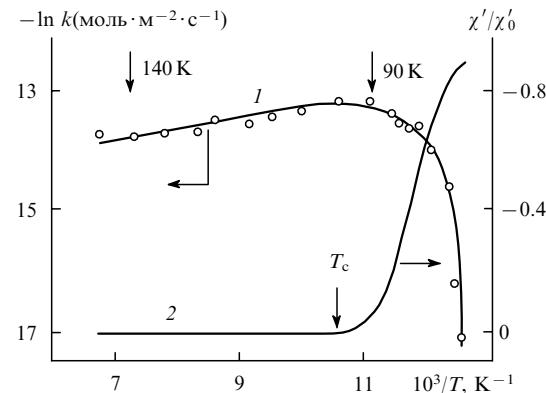


Рис. 19. Температурные зависимости эффективной константы скорости *ортопара*-конверсии водорода на сверхпроводящем катализаторе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (1) и действительной части относительной магнитной восприимчивости этого катализатора (2).<sup>273</sup>

скорость конверсии резко падает. Эта температура близка к температуре перехода катализатора в сверхпроводящее состояние, определяемой по величине магнитной восприимчивости (см. рис. 19, кривая 2). Анализируя возможные магнитные механизмы *ортопара*-конверсии водорода на оксидных катализаторах,<sup>275–278</sup> можно сделать вывод, что магнитное состояние поверхности катализатора играет в них важную роль. До перехода катализатора в сверхпроводящее состояние *ортопара*-конверсия водорода протекает на парамагнитных центрах, которыми в ВТСП-материале являются катионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Сверхпроводимость существенно изменяет магнитное состояние катализатора, он приобретает новое свойство — становится полным диамагнетиком. Токи, текущие по поверхности, экранируют магнитное поле парамагнитных центров и тем самым «выключают» основной механизм низкотемпературной каталитической *ортопара*-конверсии. В результате эффективная константа скорости реакции уменьшается на несколько порядков.

## VI. Заключение

Анализ приведенных выше экспериментальных и теоретических данных показывает, что особенности взаимодействия молекул внешней среды с ВТСП-материалами определяются широким кругом различных физико-химических процессов. Термодинамическая метастабильность почти всех известных высокотемпературных сверхпроводников,<sup>60, 279, 280</sup> по-видимому, накладывает определенный отпечаток на процессы синтеза ВТСП-материалов и на характер влияния на них молекул внешней среды. Изучение сверхпроводимости в ВТСП-материалах связано с решением достаточно сложных задач. Немаловажное значение среди них занимает проблема воспроизводимого синтеза и химической стабильности готового материала. По-видимому, именно с этим связан большой разброс экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам, критическим параметрам сверхпроводимости и т.д. у разных авторов. Тем не менее можно сделать ряд важных выводов.

1. В зависимости от температуры обработки оксидных ВТСП-материалов ионородными молекулами простых веществ явления, связанные с их влиянием на сверхпроводимость этих материалов, можно разделить на две группы.

К первой группе относятся явления, наблюдающиеся при обработке ВТСП-материалов при температурах до 473 К. Такая обработка, как правило, слабо влияет на сверхпроводимость. Существенно, что несмотря на большое число работ, посвященных этому вопросу, ясности в его понимании до сих пор нет. Как правило, полученные разными

группами авторов экспериментальные результаты и сделанные на их основе выводы о природе влияния противоречивы и не согласуются между собой. Тем не менее исследования в этой температурной области имеют очень важное значение для понимания физико-химических процессов, происходящих на поверхности сверхпроводников.

Ко второй группе можно отнести явления, вызываемые обработкой ВТСП-материалов при температурах выше 473 К. Такая обработка нередко сильно сказывается на параметрах сверхпроводников. Экспериментальные данные, полученные в разных работах, как правило, удовлетворительно воспроизводятся. В этой области температур влияние молекул простых веществ на свойства сверхпроводника обусловлено интеркаляцией молекул в его кристаллическую решетку и/или их химическим взаимодействием с ионами ВТСП-материала. Как правило, результатом воздействия простых молекул при температурах выше 473 К является деградация сверхпроводимости.

Особого внимания заслуживает интеркаляция кислорода, который играет ключевую роль в формировании сверхпроводящей фазы. Многочисленные исследования показали, что молекулы или атомы галогенов, внедряющиеся в решетку ВТСП-керамики, могут играть ту же роль, что и атомы кислорода. Например, после интеркаляции галогенов несверхпроводящая тетрагональная фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  переходит в сверхпроводящую ромбическую фазу.

2. Спектр влияния органических соединений на характеристики сверхпроводимости значительно богаче. Уже первые исследования в этом направлении, выполненные на низкотемпературных сверхпроводниках, показали, что донорно-акцепторное взаимодействие молекул органических соединений с материалом сверхпроводника приводит к заметному изменению критических параметров сверхпроводимости. При этом изменение  $T_c$  и  $I_c$  коррелирует с электроотрицательностью адсорбированных молекул. Впоследствии подобные явления были обнаружены и при исследовании ВТСП-материалов.

Параметры сверхпроводимости оксидных материалов зависят от электронных свойств адсорбированных молекул или нанесенной полимерной пленки. При этом диэлектрические полимеры слабо влияют на сверхпроводимость, а электропроводящие полимеры понижают  $T_c$ . Такое влияние, по-видимому, обусловлено эффектом «блзости».

Доказано, что интеркаляция плоских органических молекул в пространство между слоями кристаллической решетки ВТСП-материалов существенно изменяет их характеристики. В ряде случаев образцы проявляют необычные электрофизические свойства.

Адсорбция стабильных органических радикалов влияет на магнитное состояние поверхности сверхпроводника, а также на электрическое сопротивление межгранулярных прослоек, в результате чего меняется  $I_c$ .

3. Сверхпроводимость, в свою очередь, может оказывать заметное влияние на разнообразные физико-химические процессы, происходящие на поверхности сверхпроводника. Так, при переходе материала в сверхпроводящее состояние изменяются характеристики люминесценции органических красителей, адсорбированных на поверхности ВТСП-материала (величина квантового выхода и положение максимума в спектре излучения). Среди ВТСП-материалов удалось обнаружить системы, в которых энергия взаимодействия между сверхпроводником и парамагнитными молекулами из внешней среды сопоставима с энергией адсорбционного взаимодействия. Благодаря этому сверхпроводящие мембранны способны разделять газовые смеси, содержащие парамагнитные и диамагнитные молекулы. Сверхпроводящий адсорбент при температуре кипения жидкого азота адсорбирует парамагнитные молекулы кислорода в несколько раз хуже, чем диамагнитные атомы аргона. Последнее, вероятно, обусловлено отталкивающим взаимодействием магнитного

момента молекулы с магнитным потоком, «вмороженным» в гранулы образца.

4. Низкотемпературная гетерогенно-катализическая реакция *ортопара*-конверсии водорода, протекающая на парамагнитных центрах адсорбента, также очень чувствительна к состоянию поверхности, причем ее скорость уменьшается на несколько порядков при переходе катализатора в сверхпроводящее состояние. Данное явление можно объяснить экранированием каталитически активных парамагнитных центров, находящихся на поверхности сверхпроводника, что обусловлено диамагнетизмом подложки.

## Литература

1. J.G.Bednorz, K.A.Müller. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **64**, 189 (1986)
2. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, C.W.Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987)
3. A.W.Sleight. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 103 (1995)
4. Г.Ф.Воронин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 466 (1989)
5. S.D.Smith, A.C.Walker, F.A.Tooley. *Nature (London)*, **325**, 27 (1987)
6. J.M.Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988)
7. J.S.Lindsey. *New J. Chem.*, **15**, 153 (1991)
8. P.G.Pickup, R.W.Murray. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 833 (1984)
9. G.P.Kittlesen, H.S.White, M.S.Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7389 (1984)
10. M.S.Mighton. *Comments Inorg. Chem.*, **4**, 269 (1985)
11. H.S.Kwok, J.P.Zheng, Q.Y.Ying. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2473 (1989)
12. M.G.Forrester, M.Gottlieb, J.R.Gavaler, A.I.Braginski. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1332 (1988)
13. Y.Enomoto, T.Murakami, M.Suzuki. *Physica C*, **153-155**, 1592 (1988)
14. C.N.R.Rao, R.Nagarajan, R.Vijayaraghavan. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 1 (1993)
15. А.И.Окороков, В.В.Рунов, А.Д.Третьяков, С.В.Малеев, Б.П.Троперверг. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **100**, 257 (1991)
16. R.J.Cava, R.B.van Dover, B.Batlogg, E.A.Rietman. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408 (1987)
17. T.Siegrist, S.Sunshine, D.W.Murphy, R.J.Cava, S.M.Zahurak. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **35**, 7137 (1987)
18. A.Balzarotti, M.DeCrescenzi, N.Motta, F.Patella, A.Sgarlata. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, (1988) 6461
19. Химия оксидных сверхпроводников. (Под ред. Ч.Н.Р.Ро). Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1993
20. S.Martin, A.T.Fiory, R.M.Fleming, L.F.Schneemeyer, J.V.Waszczak. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2194 (1988)
21. O.Laborde, P.Monceau, M.Potet, P.Gowgeon, J.Padiou, J.C.Levet, H.Noel. *Solid State Commun.*, **67**, 609 (1988)
22. J.Beille, R.Cabanel, C.Chaillaut, B.Chevalier, G.Demazeau, F.Deslandes, J.Etourneau, P.Lejay, C.Michel, J.Provost, B.Raveau, A.Sulpice, J.Tholence, R.Tournier. *C.R. Acad. Sci., Ser. 2*, **304**, 1097 (1987)
23. Z.Bukowski, R.Horyn, K.Rogacki. *J. Less-Common Met.*, **144**, 153 (1988)
24. J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas, L.J.Nowicki, G.W.Crabtree, H.Claus, W.K.Kwok. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 1863 (1990)
25. H.Guyot. *Surf. Sci.*, **269/270**, 1082 (1992)
26. Ю.М.Байков, Е.К.Шалкова, Т.А.Ушакова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 449 (1993)
27. C.P.Enz. *Helv. Phys. Acta*, **61**, 741 (1988)
28. C.N.R.Rao. *Physica C*, **153-155**, 1762 (1988)
29. X.Matsuda, T.Hirai, S.Komiyama. *Solid State Commun.*, **68**, 103 (1988)
30. D.M.Kroeger. *J. Met.*, **41**, P14 (1989)
31. D.M.Kroeger, J.Brynestad, R.A.Padgett. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1266 (1988)
32. S.E.Babcock, D.C.Larbalestier. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 393 (1989)
33. S.E.Babcock, T.F.Kelly, P.J.Lee, J.M.Seuntjens, L.A.Lavanier, D.C.Larbalestier. *Physica C*, **152**, 25 (1988)

34. Y.Kubo, H.Igarashi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **39**, 725 (1989)
35. C.I.Merzbacher, B.P.Bonner. *J. Appl. Phys.*, **69**, 4442 (1991)
36. J.D.Verhoeven, A.J.Bevolo, R.W.McCallum, E.D.Gibson, M.A.Noack. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 745 (1988)
37. T.B.Lindemer, C.R.Hubbard, J.Brynestad. *Physica C*, **167**, 312 (1990)
38. S.Nakahara, G.J.Fisanick, M.F.Yan, R.B.van Dover, T.Boone, R.Moore. *J. Cryst. Growth*, **85**, 639 (1987)
39. T.Lundstrom, B.Lonnberg, L.-E.Tergenius. *Phys. Scr.*, **44**, 88 (1991)
40. A.I.Kingon, S.Chevacharoenkul, J.Mansfield. *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 678 (1987)
41. J.E.Biendell, C.A.Handwerker, M.D.Vandin. *J. Cryst. Growth*, **89**, 93 (1988)
42. H.W.Zandbergen, G.Thomas. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **44**, 772 (1988)
43. H.W.Zandbergen, R.Gronsky, G.van Tendeloo. *J. Supercond.*, **2**, 337 (1989)
44. L.A.Bursill, D.F.Xu. *Phys. Status Solidi*, **107**, 503 (1988)
45. B.K.Lukaszewicz, J.Stepien-Damm, R.Horyn, Z.Bukowski, M.Kowalski. *J. Appl. Crystallogr.*, **20** 505 (1987)
46. C.Calandra, F.Maughi, T.Minerva, G.Goldoni. *Europhys. Lett.*, **8**, 791 (1989)
47. P.C.Healy, S.Myhra, A.M.Stewart. *Philos. Mag. B*, **58**, 227 (1988)
48. S.Lars, A.Andersson, J.C.Otamiri. *Appl. Surf. Sci.*, **45**, 1 (1990)
49. Л.Л.Макаршин, А.А.Сычук, В.Н.Пармон. В. кн. *Неоднородные состояния*. (Тез. докл. 3-го Всесоюз. симп.). ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1989. С. 170
50. R.P.Vasquez, B.D.Hunt, M.C.Foote. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2692 (1988)
51. B.D.Hunt, M.C.Foote, R.P.Vasquez. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2678 (1990)
52. R.P.Vasquez, M.C.Foote, B.D.Hunt. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4866 (1989)
53. H.M.Meyer III, D.M.Hill, T.J.Wagener, Y.Gao, J.H.Weaver, D.W.Capone II, K.C.Goretta. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, 6500 (1988)
54. Y.Nishi, S.Takagi, Y.Takahashi, N.Inoue, T.Shima, K.Oguri. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 909 (1990)
55. М.А.Васильев, В.В.Мартынюк, А.В.Мартынюк. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 95 (1992)
56. В.Ф.Киселев, О.В.Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. Наука, Москва, 1978
57. Д.М.Саков, А.Г.Липсон, Е.И.Саунин, В.А.Кузнеццов, В.В.Громов, Ю.П.Топоров. *Журн. физ. химии*, **65**, 1214 (1991)
58. Н.Н.Песчанская, Б.И.Смирнов, В.В.Шлейzman. *Физика твердого тела*, **31**, 292 (1989)
59. M.Gurvitch, A.T.Fiory. *Novel Mechanism of Superconductivity*. (Ed. S. Wolf, Y. Kresin). Plenum Press, New York, 1987
60. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. Успехи химии, **69**, 3 (2000)
61. И.Э.Грабой, И.В.Путляев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 473 (1989)
62. В.Б.Фетисов, А.В.Фетисов, А.А.Фотиев. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 2627 (1990)
63. Н.В.Выонг. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 1728 (1991)
64. А.А.Степанов, Н.Г.Хайновский, Ю.Т.Павлюхин, А.И.Рыков. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 119 (1990)
65. Н.В.Киряков, В.Н.Борщ, Ю.Г.Морозов, Э.А.Григорян. *Журн. физ. химии*, **70**, 311 (1996)
66. В.Н.Борщ, Э.А.Григорян. *Кинетика и катализ*, **36**, 721 (1995)
67. В.Ф.Елесин, Г.И.Жабрев, И.В.Захарченко, А.И.Подливаев, С.В.Шавкин. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 2232 (1990)
68. Ю.М.Байков, С.Е.Никитин, Б.Ш.Элькин, Я.А.Шапиро, И.Э.Грабой. *Письма в ЖТФ*, **14**, 1816 (1988)
69. A.G.Schrott, K.N.Tu, N.G.Yeh, G.Singco, A.Levi, C.C.Tsuei. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **39**, 2910 (1989)
70. C.L.Teske, H.Miller-Buschbaum. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.*, **43**, 965 (1988)
71. Ю.М.Байков, В.В.Семин, С.К.Филатов, Т.В.Грачева, А.В.Назаренко, Г.И.Церетели, Т.В.Белопольская, О.И.Смирнова. В. кн. II Всесоюз. конф. по ВТСП. Т. 3. (Тез. докл.). Ин-т монокристаллов АН УССР, Киев, 1989. С. 118
72. G.Ottaviani, C.Nobili, F.Nava, M.Affronte, T.Manfredini, F.C.Matacotta, E.Galli. *J. Less-Common Met.*, **150**, 177 (1989)
73. A.Yoshida, H.Tamura, S.Marohasri, S.Hasuo. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 811 (1988)
74. Б. В. Выходец, Т. Е. Куренных, Б.В.Слободин, К.В.Трифонов, А.Я.Фишман. *Физика твердого тела*, **39**, 42 (1997)
75. А.В.Фетисов, Б.В.Слободин. *Докл. АН*, **356**, 649 (1997)
76. А.В.Фетисов. *Неорг. материалы*, **34**, 351 (1998)
77. M.Ronay, P.Nordlander. *Physica C*, **153-155**, 834 (1988)
78. D.Tallon, M.P.Staines. *J. Appl. Phys.*, **68**, 3998 (1990)
79. J.R.Cost, D.Stanley. *J. Mater. Res.*, **6**, 232 (1991)
80. T.D.Dzhafarov. *Phys. Status Solidi*, **158**, 335 (1988)
81. S.J.Rothman, J.L.Routbort, J.E.Baker. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **40**, 8852 (1989)
82. Y.Mi, R.Schaller, S.Sathish, W.Benoit. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 12575 (1991)
83. Н.Д.Захаров, Ю.А.Барабаненков, И.Н.Макаренко. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 106 (1991)
84. А.П.Можаев, С.В.Черняев, Н.В.Храмова. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1254 (1994)
85. А.П.Можаев, Г.Н.Мазо, А.А.Галкин, Н.В.Храмова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 916 (1996)
86. В.В.Петрыкин, Н.Н.Олейников, В.А.Кецко. *Неорг. материалы*, **32**, 188 (1996)
87. J.E.Diosa, R.A.Vargas, B.-E.Mellander. *J. Phys., Condens. Matter*, **9**, 4621 (1997)
88. И.Г.Горичев, Э.А.Тищенко, В.И.Яшкевич, А.В.Хорошилов, А.Б.Кузьменко. *Неорг. материалы*, **32**, 1383 (1996)
89. А.Г.Мержанов, Ю.Н.Баринов, И.П.Боровинская, С.В.Лысиков, Ю.Г.Морозов, М.Д.Нерсенян, А.Г.Пересада, А.В.Макаров, Е.Н.Верхотуров, Г.В.Романов, С.Г.Збежнева, В.И.Горшков. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 1111 (1990)
90. K.Nagase, H.Yokobayashi, M.Kikuchi, A.Tokiwa, Y.Syono, Y.Morioka. *Thermochim. Acta*, **175**, 207 (1991)
91. I.Felner, B.Barbara. *Solid State Commun.*, **66**, 205 (1988)
92. А.В.Фетисов, А.А.Фотиев. *Журн. физ. химии*, **71**, 1602 (1997)
93. А.В.Фетисов, А.А.Фотиев, В.Б.Фетисов, А.Г.Ясников, Ю.П.Воробьев. *Неорг. материалы*, **32**, 500 (1996)
94. А.В.Фетисов, А.А.Фотиев. *Журн. физ. химии*, **71**, 1770 (1997)
95. S.Mino, K.Morii, Y.Nakayama. *Z. Met.kd.*, **80**, H11 (1989)
96. J.M.Sanchez, F.Mejira-Lira, J.L.Moran-Lopez. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 3678 (1988)
97. V.Dediu, F.C.Matacotta. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **54**, 16259 (1996)
98. Г.К.Моисеев, Н.А.Ватолин. *Журн. физ. химии*, **72**, 353 (1998)
99. Ю.С.Нечаев, В.А.Лыхин, К.Н.Жангозин, Д.Б.Каргин, Н.В.Храмова. *Журн. физ. химии*, **68**, 1690 (1994)
100. Ю.С.Нечаев, В.А.Лыхин. *Журн. физ. химии*, **68**, 1697 (1994)
101. В.М.Ажажа, Ю.П.Бобров, О.В.Дьяченко, Т.А.Крамская, С.Д.Лавриненко, Л.И.Пироженко, Н.С.Пугачев, Г.Ф.Тихинский, И.Н.Токарь. *Вопросы атомной науки и техники*, **2**, 56 (1992)
102. K.Sendjaja, K.V.Ng. *J. Supercond.*, **4**, 375 (1991)
103. J.T.S.Irvine, C.Namgung. *J. Solid State Chem.*, **87**, 29 (1990)
104. K.Kurusu, H.Takami, K.Shintomy. *Analyst*, **114**, 1341 (1989)
105. E.Faulques, P.Dupouy, T.P.Nguyen. *Physica C*, **162-164**, 1101 (1989)
106. Y.H.Shi, M.J.G.Lee, M.Moskovits, R.Carpick, A.Hsu, B.W.Statt, Z.Wang. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 370 (1992)
107. L.L.Makarshin, V.N.Parmen. In *Proceedings of the 8th International Workshop on Critical Currents*. Kyushu Institute of Technology, Iizuka, 1996. Р. 216
108. В.А.Апаркин, Г.А.Васнева, Н.Е.Ногинова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 423 (1992)
109. M.A.Angadi, A.D.Caplin, J.R.Laverty, Z.X.Shen. *Physica C*, **177**, 479 (1990)
110. C.S.Pande, M.S.Osofsky, A.K.Singh, L.E.Richards, R.Ashoka, V.Letourneau, S.A.Wolf. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 1594 (1988)
111. J.C.Campuzano, G.Jennings, M.Faiz, L.Beaulaigue, J.Z.Liu, B.W.Veal, A.P.Paulikas, K.Vandervoort, H.Clauss, R.S.List, A.J.Arko, C.Olson, A.-B.Yang, R.Liu, C.Gu. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. Spec. Issue*, **52**, 363 (1990)

112. L.L.Makarshin, A.L.Dautov, D.V.Andreev. *Physica C*, **235-240**, 1583 (1994)
113. Ю.М.Байков, Е.А.Егоров, В.В.Жиженков, И.Р.Козлова, Ф.А.Чудновский, Е.К.Шалкова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 104 (1990)
114. A.M.Balagurov, G.M.Mironova, L.A.Rudnickij, V.Yu.Galkin. *Physica C*, **172**, 331 (1990)
115. I.Vedel, M.Nicolas, J.P.Burger, P.Cosnier, Y.Loreaux, J.Negri, J.N.Daou, P.Vajda, L.Dumoulin, J.Lesueur. *C.R. Acad. Sci., Ser. 2*, **306**, 1419 (1988)
116. M.Nicolas, J.N.Daou, I.Vedel, P.Vajda, J.P.Burger, J.Lesueur, L.Dumoulin. *Solid State Commun.*, **66**, 1157 (1988)
117. J.N.Daou, M.Nicolas, J.P.Burger, P.Vajda, J.Lesueur, L.Dumoulin. *J. Less-Common Met.*, **151** 183 (1989)
118. Т.Н.Аксенова, А.К.Бердаулетов, Д.К.Даукеев, А.Урхан. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **7**, 327 (1994)
119. H.Glückler, A.Weidinger, A.Golnik, C.Niedermayer, M.Rauer, R.Simon, E.Recknagel, J.I.Budnick, W.Paulus, R.Schöllhorn. *Physica C*, **162-164** 149 (1989)
120. T.Takabatake, W.Ye, S.Orimo, T.Tamegai, H.Fujii. *Physica C*, **162-164**, 65 (1989)
121. J.N.Daou, J.P.Burger, P.J.Vajda. *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 425 (1991)
122. Е.К.Шалкова, Ю.М.Байков, Т.А.Ушакова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 24 (1992)
123. J.J.Reilly, M.Suenaga, J.R.Johnson, P.Thompson, A.R.Moodenbaugh. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **36**, 5694 (1987)
124. H.Fujii, H.Kawanaka, W.Ye, S.Orimo, H.Fukuba. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L525 (1988)
125. Ch.Niedermayer, H.Glückler, R.Simon, A.Golnik, M.Rauer, E.Recknagel, A.Weidinger, J.I.Budnick, W.Paulus, R.Schöllhorn. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **40**, 11386 (1989)
126. K.Morimoto, W.Ye, S.Orimo, T.Takabatake, H.Fujii, T.Hihara. *Solid State Commun.*, **71**, 291 (1989)
127. H.Niki, T.Higa, S.Tomiyoshi, M.Omori, T.Kajitani, T.Sato, T.Shinohara, T.Suzuki, K.Yagasaki, R.Igei. *J. Magn. Magn. Mater.*, **90-91**, 672 (1990)
128. I.Natkaniec, A.V.Belushkin, J.Brankowski, E.A.Goremichkin, J.Mayer, I.L.Sashin, V.K.Fedotov, A.I.Kolesnikov, I.O.Bashkin, V.V.Sinicyn, E.G.Ponyatovskii. *Physica C*, **162-164**, 1369 (1989)
129. S.D.Goren, C.Korn, H.Shaked. *Physica C*, **223**, 140 (1994)
130. Ю.М.Байков, В.В.Семин, С.К.Филатов, Т.В.Белопольская, Г.И.Церетели, О.Ф.Вывленко, Т.В.Грачева, О.И.Смирнова. *Письма в ЖТФ*, **16**, 84 (1990)
131. H.Drulis, J.Klamut, Z.Bukowski. *Mod. Phys. Lett. B*, **4**, 289 (1990)
132. M.Qi, Z.F.Ren, Y.Gao, P.Lee, Y.L.Soo, J.H.Wang. *Physica C*, **192**, 55 (1992)
133. Y.Zhao, L.Xie, E.Zhou, T.Shi, M.Wu, S.Hu. *Physica C*, **160**, 361 (1989)
134. Yu.M.Baikov, S.E.Nikitin. *Solid State Ion.*, **86-88**, 673 (1996)
135. H.Luetgemeier, S.Schmenn, Yu.Baikov. *Solid State Commun.*, **94**, 283 (1995)
136. Ю.М.Байков, Ю.П.Степанов, В.Э.Гасумянц, А.Ю.Григорьев. *Письма в ЖТФ*, **20**, 38 (1994)
137. Ю.М.Байков, С.Е.Никитин, Ю.П.Степанов, В.М.Егоров. *Физика твердого тела*, **39**, 823 (1997)
138. T.Hirata. *Phys. Status Solidi*, **156**, 227 (1996)
139. Y.Ando, K.Fukuda, S.Kondoh, M.Sera, M.Onoda, M.Sato. *Solid State Commun.*, **67**, 815 (1988)
140. B.J.Battlogg, R.Buhrman, J.R.Clem, D.Gubser, D.Larbarestier, D.Liebenberg, J.Rowell, R.Schwall, D.T.Shaw, A.W.Sleight. *J.Supercond.*, **10**, 583 (1997)
141. S.R.Ovshinsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.DeMaggio, G.A.van der Leeden. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2579 (1987)
142. J.M.S.Skakle. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **23**, 1 (1989)
143. S.Ohshima, H.Yokogama, R.Sato, T.Wakiyama, E.Mastuo, K.Takahashi, Y.Harada. *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **96**, 381 (1988)
144. C.Chen, Y.He, C.C.Cui, S.L.Li. *Solid State Commun.*, **68**, 1015 (1988)
145. M.Yoshimura, Y.Ishikawa, S.Inoue, S.Somiya. *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **96**, 461 (1988)
146. И.Г.Гусаковская, А.О.Атовмян, А.Н.Харитонов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **2**, 93 (1989)
147. Y.Fukami, H.Kido, H.Otaki, T.Hoshikawa. *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **96**, 470 (1988)
148. O.Pena, C.Perrin, A.Dinia, M.Sargent, P.Christensen, G.Fonteneau, J.Lucas. *Physica C*, **159**, 443 (1989)
149. Q.X.Jia, W.A.Anderson. *J. Mater. Res.*, **4**, 1320 (1989)
150. T.A.Vahderah, D.L.Decker, D.C.Harris, B.L.Chamerland. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 121 (1989)
151. M.Takashima, M.Kumatoriya, S.Tachibana, G.Kano. *J. Fluor. Chem.*, **46**, 211 (1990)
152. O.Pena, C.Perrin, M.Sargent. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 183 (1993)
153. И.В.Пуляева, Е.Д.Ковтун, В.Ф.Хирный, А.А.Козловский, О.В.Гайдук. *Неорг. материалы*, **34**, 867 (1998)
154. В.Е.Волков, Н.П.Фокина, Ю.Г.Ковалев, И.Ю.Данилов, К.С.Александров, С.Г.Овчинников, В.К.Чернов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 2084 (1993)
155. В.Е.Волков, Ю.Г.Ковалев, Н.П.Фокина, И.Ю.Данилов, С.Г.Овчинников, Л.И.Вершинина, Н.Б.Иванова, В.К.Чернов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **7**, 876 (1994)
156. N.M.Hamdan, Kh.A.Ziq, A.S.Al-Harthi. *Physica C*, **314**, 125 (1999)
157. S.D.Goren, L.F.Ben-Yakar, A.Shames, B.Pandyopadhyay, C.Korn, H.Shaked, P.Massiot, C.Perrin, J.Gallier, A.Privalov. *Physica C*, **313**, 127 (1999)
158. А.П.Немудрый, Ю.Т.Павлюхин, Н.Г.Хайновский, В.В.Болдырев. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 1528 (1990)
159. Л.С.Григорьев, В.Ю.Петухов, И.Ю.Таланов, Г.Б.Тейтельбаум, И.Б.Хайбуллин, В.А.Шустов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 797 (1991)
160. В.П.Федин, М.Шеер, Ю.И.Миронов, А.Г.Клименко, С.М.Ишкаков, В.П.Шабурова, В.Е.Федоров. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1) 134 (1990)
161. Jin-Ho Choy, Nam-Gyu Park, Seong-Ju Hwang, Zheong G.Khim. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3783 (1996)
162. Yu.A.Ossipyan, O.V.Zharikov. *Physica C*, **162-164**, 79 (1989)
163. О.В.Мисочко, Ю.А.Осипьян, О.В.Жариков, Р.К.Николаев, Н.С.Сидоров, В.И.Кулаков, А.М.Громов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 954 (1991)
164. Н.С.Сидоров, И.К.Бдикин, А.М.Громов, В.И.Кулаков, Р.К.Николаев, Ю.А.Осипьян, В.Ш.Шехтман, И.М.Шмытько. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **7**, 332 (1994)
165. А.П.Немудрый, И.И.Гайнутдинов, Ю.Т.Павлюхин. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 199 (1993)
166. И.С.Клоцман, А.В.Кибардин, Н.Ю.Лебедев, А.А.Пузанов, Т.М.Пяткова, Н.С.Сидоров. *Поверхность*, **3**, 92 (1997)
167. A.Fujiwara, Y.Koike, K.Sasaki. *Physica C*, **203**, 411 (1992)
168. A.Fujiwara, Y.Koike, T.Noji, Y.Saito, T.Nishizaki, N.Kobayashi, A.Yamanaka, S.Takekawa, F.Minami. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 15598 (1995)
169. С.И.Божко, В.А.Гончаров, Е.Ю.Игнатьева, А.М.Ионов, В.И.Кулаков, Ю.А.Осипьян, Э.В.Суроворов. *Поверхность*, **12**, 7 (1998)
170. И.Ю.Баранов, В.А.Долгих, Б.А.Поповкин. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 1470 (1993)
171. Е.А.Еремина, Н.Н.Олейников, В.И.Нефедов, А.Н.Соколов. *Журн. всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 528 (1989)
172. А.А.Буданов, О.Д.Торбова, Е.Н.Куркин, В.Н.Троицкий, В.В.Ганин, А.В.Балуев. *Неорг. материалы*, **26**, 2183 (1988)
173. E.A.Cooper, A.K.Gangopadhyay, T.O.Mason, U.Balachandran. *J. Mater. Res.*, **6**, 1393 (1991)
174. L.Zhang, J.Chen, H.M.Chan, M.P.Harmer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1997 (1989)
175. P.K.Gallagher, G.S.Grader, H.M.O'Bryan. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1491 (1988)
176. K.Borowiek, J.Przyluski, K.Kolbrecka. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2007 (1991)
177. О.Д.Торбова, Е.Н.Куркин, А.А.Буданов, В.В.Ганин. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 2242 (1991)
178. Т.Е.Оськина, Ю.Д.Третьяков, Е.А.Солдатов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 1032 (1991)
179. А.В.Быков, С.И.Кучайко, В.Д.Косынкин, В.В.Шаталов, В.П.Кутепов, В.А.Митрохин, И.П.Радченко. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 1463 (1993)
180. K.A.Ross, M.J.Westphal. *J. Appl. Phys.*, **75**, 408 (1994)

181. В.Л.Арбузов, О.М.Бакунин, В.Б.Выходец, Б.А.Глазер, А.Д.Левин, В.Р.Поскrebышева, А.Ф.Рейдерман, И.Ш.Трахтенберг. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 2410 (1991)
182. R.G.Egdell, W.R.Flavell, P.C.Hollamby. *J. Solid State Chem.*, **79**, 238 (1989)
183. E.G.Chang, E.F.Ezell, M.J.Kirschner. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 391 (1990)
184. М.В.Калинина, М.Г.Деген, П.А.Тихонов, Л.В.Морозова, В.Б.Глушкова, И.А.Дроздова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 2095 (1990)
185. Г.В.Голубничая, А.Я.Кириченко, В.И.Ницевич, Н.Т.Черпак, В.Т.Загоскин, Ю.Г.Литвиненко, В.А.Мураховский, Ю.Б.Полторацкий. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 348 (1992)
186. М.У.Каланов, М.С.Пайзуллаханов, Р.Б.Расулов. *Неорг. материалы*, **33**, 627 (1997)
187. С.Г.Титова, Н.Ю.Понамарева, А.А.Фотиев, Е.В.Пострехин, Б.М.Смоляк. В кн. *Получение, свойства, анализ ВТСП-материалов и изделий*. Ин-т металлургии УрО АН СССР, Свердловск, 1991. С. 27
188. А.В.Леонтьева, Г.А.Маринин, А.Ю.Прохоров, В.М.Свистунов, Л.В.Степанчук, Б.Я.Сухаревский. *Физика низких температур*, **18**, 705 (1992)
189. А.В.Фетисов, А.А.Фотиев. *Неорг. материалы*, **33**, 724 (1997)
190. T.R.Cummins, R.G.Egdell, G.C.Georgiadis. *J. Less-Common Met.*, **164-165**, 1149 (1990)
191. И.В.Пуляева, А.А.Пузанова, Л.П.Экспериандова, Л.Н.Некрасова, В.Ф.Хирный, Ю.А.Гринченко, Н.Б.Лебедь, Н.С.Арцебашева, В.Е.Байдашникова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 1430 (1993)
192. И.В.Пуляева, Л.П.Экспериандова, Е.Д.Ковтун, В.П.Матейченко, А.А.Явтушенко, В.Ф.Хирный, А.А.Козловский, З.М.Байдашникова. *Неорг. материалы*, **32**, 889 (1996)
193. А.Г.Книжник, Р.А.Стукан, Е.Ф.Макаров. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 177 (1991)
194. А.Н.Туранов, Г.К.Струкова, И.И.Зверькова. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 1116 (1992)
195. А.В.Фетисов. *Неорг. материалы*, **33**, 1360 (1997)
196. А.В.Фетисов, А.А.Фотиев. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 607 (1993)
197. А.М.Дурбак, В.Н.Лысенко, В.В.Дякин, В.А.Покровский, В.М.Огенко. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 766 (1992)
198. А.В.Дмитриев, Л.В.Золотухина, Т.А.Денисова, В.Л.Кожевников. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 1202 (1991)
199. С.В.Лотник, Л.А.Хамидулина, В.П.Казаков, А.Н.Петров. *Докл. АН*, **343**, 68 (1995)
200. В.Л.Арбузов, О.М.Бакунин, С.Е.Данилов, А.Д.Левин, И.Ш.Трахтенберг. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **7**, 553 (1994)
201. A.T.Fiori, M.Gurvitch, R.J.Cava, G.P.Espinosa. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **36**, 7262 (1987)
202. B.B.Kurchev, L.L.Makarshin, B.N.Parmon. В кн. *Получение, свойства и анализ ВТСП-материалов и изделий*. Ин-т металлургии УрО АН СССР, Свердловск, 1991. С. 92
203. K.N.R.Taylor, A.Bailey, D.N.Mathews, G.J.Russell. *Physica C*, **153-155**, 349 (1988)
204. В.М.Кошкин, В.Д.Запорожский, К.В.Савченко, Е.Е.Овечкина, А.А.Макаров. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 2772 (1990)
205. С.Грег, К.Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, Москва, 1984
206. X.Granados, M.Carrera, J.Fontcuberta, M.Vallet, J.M.Gonzalez-Calbet. *Solid State Comm.*, **69**, 1073 (1989)
207. Я.Е.Гегузин. *Физика спекания*. Наука, Москва, 1984
208. Ж.Фридель. *Дислокации*. Мир, Москва, 1967
209. В.М.Кошкин, Е.Е.Овечкина, Н.В.Ткаченко, Л.Г.Шиндес. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 2090 (1993)
210. H.M.McConnell, B.M.Hoffman, D.D.Thomas, F.R.Gamble. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **54**, 371 (1965)
211. G.Briegleb. *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*. Springer-Verlag, Berlin, 1961
212. R.S.Mulliken. *J. Chim. Phys.*, **60**, 20 (1963)
213. R.S.Mulliken, W.B.Person. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 107 (1962)
214. B.M.Hoffman, F.R.Gamble, H.M.McConnell. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 27 (1967)
215. R.E.Glover, M.D.Sherrill. *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 248 (1960)
216. J.Zhao, D.Jurberg, B.Yanazi, J.T.McDevitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2737 (1992)
217. S.G.Haupt, D.R.Riley, C.T.Jones, J.Zhao, J.T.McDevitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1196 (1993)
218. S.G.Haupt, D.R.Riley, J.Zhao, J.T.McDevitt. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7796 (1993)
219. Г.А.Нифонтова, И.П.Лаврентьев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 498 (1992)
220. Г.А.Нифонтова, Н.В.Кирьяков, Ю.Г.Морозов, В.И.Пономарев, И.П.Лаврентьев. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 2375 (1992)
221. А.Г.Ребеко, Е.В.Лунина, А.В.Макаров, Ю.Н.Баринов. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **5**, 1281 (1992)
222. А.А.Коновалов, А.А.Сидельников, Ю.Т.Павлюхин. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **7**, 517 (1994)
223. А.Г.Ребеко, Н.Ф.Ведренников, Г.Е.Никфорова, И.С.Шаплыгин, Е.В.Лунина, Ю.Н.Баринов. *Неорг. материалы*, **29**, 1271 (1993)
224. Э.Г.Розанцев, В.Д.Шолле. *Органическая химия свободных радикалов*. Химия, Москва, 1979
225. Ю.М.Байков, С.К.Филатов, В.В.Семин. *Письма в ЖТФ*, **16**, 76 (1990)
226. K.Soda, T.Mori, T.Ishii, K.T.Park, K.Terakura, T.Takabatake, M.Ishikawa. *Physica C*, **161**, 219 (1989)
227. S.Miura, T.Yoshitake, N.Shohata, T.Satoh. *Physica C*, **165**, 241 (1990)
228. M.R.Pressland, I.L.Tallan, R.G.Buckley. *Physica C*, **176**, 95 (1991)
229. M.Vallet-Regi, A.Caneiro, J.M.Gonzalez-Calbet, J.Ramirez, C.Rillo, A.Badia, L.A.Angurel, F.Lera, P.Navaro. *Physica C*, **185-189**, 2475 (1991)
230. Y.Idomoto, K.Fueki. *Physica C*, **168**, 167 (1990)
231. А.А.Мурадян, Т.А.Гарибян, М.Г.Арутюнян. *Кинетика и катализ*, **33**, 605 (1992)
232. K.Chen, C.A.Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6374 (1995)
233. K.Chen, F.Xu, C.A.Mirkin, R.-K.Lo, K.S.Nanjundaswamy, J.-P.Zhou, J.T.McDevitt. *Langmuir*, **12**, 2622 (1996)
234. J.Zhu, F.Xu, S.J.Schofer, C.A.Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 235 (1997)
235. C.A.Mirkin, F.Xu, J.Zhu. *Adv. Mater.*, **9**, 167 (1997)
236. Н.С.Белоусов, Л.Л.Макаршин, В.Н.Пармон. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **4**, 1614 (1991)
237. X.X.Xi, C.Doughty, A.Walkenhorst. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1240 (1992)
238. Н.С.Белоусов, Л.Л.Макаршин, В.Н.Пармон. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **6**, 592 (1993)
239. N.S.Belousov, L.L.Makarshin, V.N.Parmon. *Physica C*, **217**, 170 (1993)
240. В.В.Немошканленко, М.А.Васильев, А.С.Филиппов. *Металлофизика*, **13**, 3 (1991)
241. E.V.Blinov, E.B.Sonin, A.K.Tagantsev. *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, S340 (1991)
242. N.S.Belousov, L.L.Makarshin, V.N.Parmon. *Physica C*, **235-240**, 3009 (1994)
243. N.S.Belousov, L.L.Makarshin, V.N.Parmon. In *Proceedings of the 21st International Conference on Low Temperature Physics. Pt. S3. (Abstracts of Reports)*. Institute of Physics ASCR, Czech Republic, 1996. P. 1299
244. L.L.Makarshin, V.N.Parmon. *Chem. Phys. Lett.*, (2000) (in the press)
245. D.X.Chen, J.Nogues, K.V.Rao. *Cryogenics*, **29**, 800 (1989)
246. В.Л.Аксенов, В.В.Лаутер-Пасюк, Х.Лаутер, П.Лайдере, Е.И.Корнилов, А.В.Петренко. *Поверхность*, (7), 10 (1998)
247. Л.Н.Булаевский. *Успехи физ. наук*, **116**, 449 (1975)
248. F.R.Gamble, J.H.Osiecki, F.J.Disalvo. *J. Chem. Phys.*, **55**, 3525 (1971)
249. V.L.Ginzburg. *Phys. Today*, **42**, 9 (1989)

250. A.R.Harutunyan, L.S.Grignyanyan, A.S.Kuzanyan, A.A.Kuznetsov, A.A.Terentiev, M.Baran, G.Jasolek, H.Szymczak, J.Baszynski. *Mod. Phys. Lett. B*, **5**, 1447 (1991)
251. L.S.Grignyanyan, R.Kumar, S.K.Malik, R.Vijayaraghavan, K.S.Ajaykumar, M.D.Shastry, H.D.Bist, S.Sathaiah. *Physica C*, **205**, 296 (1993)
252. L.S.Grignyanyan, K.Yakushi, A.V.Narlikar, P.K.Dutta, S.B.Samantha. *Int. J. Mod. Phys. B*, **8**, 615 (1994)
253. R.B.Laughlin. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2677 (1988)
254. V.L.Ginzburg. *Contemp. Phys.*, **9**, 355 (1968)
255. А.И.Фиксель, Л.Л.Макаршин, В.И.Федосеев, В.Н.Пармон. В кн. *Неоднородные состояния. (Тез. докл. 3-го всесоюз. симп.)*. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1989. С. 166
256. А.И.Головашкин, О.М.Иваненко, Г.И.Лейтус, К.В.Мицен, О.Г.Карпинский, В.Ф.Шамрай. *Письма в ЖЭТФ*, **46**, 325 (1987)
257. H.Yin, Y.Gao, J.Du, B.Chen, J.Jiang, X.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1899 (1988)
258. И.А.Юрченко, В.З.Лозовский, С.А.Шило, О.М.Гецко. *Письма в ЖЭТФ*, **48**, 89 (1988)
259. S.Reich, I.Cabasso. *Nature (London)*, **338**, 330 (1989)
260. P.Roth, E.Hegenbarth. *Exp. Tech. Phys.*, **38**, 119 (1990)
261. H.Matsuzawa. *J. Appl. Phys.*, **74**, R111 (1993)
262. H.Matsuzawa, T.Osada, M.Ohya, T.Tsuji, Y.Chino, T.Akitsu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L841 (1991)
263. Д.В.Андреев, Л.Л.Макаршин, В.Н.Пармон. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **7**, 884 (1994)
264. L.L.Makarshin, D.V.Andreev, V.N.Parmon. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 173 (1997)
265. Экспериментальные методы в адсорбции и молекуларной хроматографии. (Под ред. Ю.С.Никитина, Р.С.Петровой). Изд-во МГУ, Москва, 1990
266. С.Брунауэр. *Адсорбция газов и паров. Т. 1*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1948
267. P.Hecking, M.Bacon. *Mod. Phys. Lett. B*, **5**, 237 (1991)
268. L.L.Makarshin, A.G.Gribovskii, D.V.Andreev, V.N.Parmon. *Supercond. Sci. Tech.*, **13**, 1 (2000)
269. Z.J.Yang, T.H.Johansen, H.Brattberg, G.Helgesen, A.T.Skjeltorp. *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 591 (1990)
270. W.Harter, A.M.Hermann, Z.Z.Sheng. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1119 (1988)
271. L.L.Makarshin, D.V.Andreev, V.N.Parmon. *Physica C*, **282-287**, 1609 (1997)
272. В.Н.Лисецкий, А.А.Васильев, Г.Ф.Иванов, Г.Г.Савельев. *Поверхность, физика, химия, механика*, **3**, 147 (1990)
273. L.L.Makarshin, O.V.Lukyanova, V.N.Parmon. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **42**, 139 (1990)
274. В.В.Парбузин, Д.Е.Гульянц, Д.Е.Безлепкин. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **2**, 159 (1989)
275. Y.L.Sandler. *Can. J. Chem.*, **32**, 249 (1954)
276. D.R.Ashmed, D.D.Eley, R.J.Rudham. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **59**, 207 (1963)
277. D.R.Ashmed, D.D.Eley, R.Rudham. *J. Catal.*, **3**, 280 (1964)
278. R.J.Rudham, A.D.Tullett. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **71**, 2361 (1975)
279. Г.Ф.Воронин. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1763 (1994)
280. Е.В.Будни, В.В.Кузменко, Г.Ф.Воронин. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 855 (1998)

## CHEMICAL AND ADSORPTION ACTION OF FOREIGN MOLECULES ON THE PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

**L.L.Makarshin, D.V.Andreev, V.N.Parmon**

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
5, Prospr. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234–3056*

Data on the effect of adsorption and intercalation of foreign molecules on the properties of high-temperature superconducting materials, and on the counter-effects of superconductivity on the electronic state of the adsorbed molecules and adsorption processes are considered. Particular attention is given to the critical analysis of experiment conditions and interpretation of the data obtained. An influence of adsorbed molecules on electrophysical state and critical parameters of superconductors is noted. Features of the interaction between materials in the superconducting state and molecules of the external environment are discussed.

Bibliography — 280 references.

*Received 24th March 1999*