

## ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ВТСП ТИПА $Y-Ba-Cu-O$ ПРИ 4,2 К И СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ ТОК

*А.М.Прохоров, Ю.М.Гуфан, А.Е.Крапивка,  
Е.Н.Лубнин, Г.Н.Михайлова, Е.Г.Рудашевский,  
А.С.Сеферов, В.Н.Сумароков, В.А.Тарасенков, А.Г.Чистов*

На основании симметричного рассмотрения реальной структуры системы типа  $Y-Ba-Cu-O$  предсказана возможность перемещения тяжелых ионов, обусловленная малостью энергетического барьера между частично заполненными позициями. Для обнаружения соответствующего эффекта поставлен эксперимент, в результате которого выявлен массоперенос при 4,2 К, связываемый со сверхпроводящим током.

Известно, что знак носителей заряда в ВТСП состоянии оксидных систем типа  $Y-Ba-Cu-O$  положителен<sup>1</sup>. В связи с этим возник ряд гипотез типа "медного" или "кислородного сценария" высокотемпературной сверхпроводимости, которые для своей реализации требовали либо наличия в кристаллах ионов  $O^{1-}$ , либо  $Cu^{3+}$ . Для образования ионов  $O^{1-}$  из  $O^{2-}$  требуется энергия 14 эВ, а  $Cu^{3+}$  из  $Cu^{2+}$  — 21 эВ<sup>2</sup>. Эти величины несравнимы, например, с энергией плавления оксида, приходящейся на 1 атом ( $\sim 0,1$  эВ). Однако в структуре  $Y-Ba-Cu-O$  из-за наличия частично заполненной системы правильных точек есть, например, подрешетка, занятая  $Cu^{2+}$ , для которой, до тех пор, пока структура устойчива, должен быть низок энергетический барьер перехода ионов между частично заполненными позициями. Известно, что такие структуры способствуют осуществлению положительного ионного тока, и как следствие этого — массопереносу и деградации состава и свойств самой структуры. Если положительный ионный ток имеет непосредственную связь с током сверхпроводящим, то он должен существовать и при гелиевых температурах, и проявлять себя в виде массопереноса или другого сопутствующего эффекта, характеризующегося изменением химического состава. С общетеоретических позиций массоперенос при гелиевых температурах кажется невероятным. Однако, приведенные выше соображения об особенностях геометрии структур оксидных ВТСП, а также симметричные соображения с учетом размеров атомов заставили нас разработать и поставить целенаправленный эксперимент по изучению возможного массопереноса в структурах оксидных ВТСП при  $T = 4,2$  К.

Эксперименты были выполнены на поликристаллических пленках соединения  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  толщиной 1 мкм, полученных конденсатно-диффузионным методом на подложках из поликристаллического оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия<sup>3</sup>. Используемый метод является двухстадийным и включает последовательное формирование на подложке многослойной композиции ( $\sim 10$  слоев) из компонентов ВТСП соединения, в качестве которых использовались  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  и  $Cu$  (1 стадия) и программированный отжиг указанной композиции (2 стадия). Слои компонентов наносились электронно-лучевым испарением с конденсацией соответствующих веществ на подложке при  $T = 100^\circ C$  в атмосфере кислорода при давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  торр. Отжиг полученных образцов производился в токе кислорода при атмосферном давлении в соответствии с программой, оптимизированной эмпирически для каждого типа подложек. Максимальная температура отжига составляла  $925^\circ C$ . Размер образца  $12 \times 5$  мм.

На поверхности образца пленки ВТСП параллельно длинной стороне были нанесены 4 омических контакта в виде точек диаметром 1 мм путем втирания и последующего наплавления индия. Для пропускания транспортного тока использовались два крайних контакта, к которым были припаяны золотые проволочки. Через один из двух полученных в идентичных условиях образцов пропускался постоянный ток в течение нескольких дней, после чего оба образца исследовались методом микрорентгеноспектрального анализа и полученные результаты

сравнивались. Для токовых экспериментов исследуемый образец крепился в держателе, который помещался в ампулу с теплообменным гелием при атмосферном давлении в сосуде с жидким гелием. Прибор позволял снимать кривую перехода в сверхпроводящее состояние и пропускать ток через образец при  $T = 4,2$  К. Электрическая цепь в последнем случае состояла из гальванического элемента ( $\mathcal{E} = 1,12$  В, внутреннее сопротивление  $3,3$  Ом), миллиамперметра постоянного тока, магазина сопротивлений и исследуемого образца, соединенных последовательно. Подводящие провода были изготовлены из сплава Nb—Ti, их сопротивление при комнатной температуре составляло  $2$  Ом. Ток в  $45$  мА пропускался через образец в течение  $166$  ч при  $T = 4,2$  К, общий перенос заряда через образец составил  $2,7 \cdot 10^4$  Кл.

Кривая перехода в сверхпроводящее состояние контролировалась после пропускания транспортного тока,  $T_k$  составляет  $86$  К, ширина перехода  $\sim 2$  К. Никаких существенных изменений в форме кривой и в температуре перехода после пропускания тока обнаружено не было.

Для уточнения возможных измерений морфологии и состава пленок их исследовали на электронном микроскопе Samscap с энергодисперсионным спектрометром Link для проведения рентгеноспектрального анализа. Установка позволяет осуществить элементный и фазовый химический анализ материалов с пространственным разрешением  $\sim 1 \times 1 \times 1$  мкм. Обработку спектров проводили с использованием программы ZAF, вычисление концентрации кислорода в программе вели по разности концентрации элементов Y, Ba, Cu от 100%.

Ниже приведены результаты исследований пленок Y—Ba—Cu—O после пропускания тока и для контрольного образца, который будем называть исходным.

1. Морфологические отличия: в исходном образце фазовый контраст равномерный, поверхность гладкая. После пропускания тока образовалась "дорожка" между электрическими контактами с шероховатой поверхностью. Фазовый контраст неоднородный, имеются чешуйчатые выделения размером  $1-20$  мкм, локализованные главным образом вблизи электрических контактов. На периферии образца морфологические отличия сглаживаются.

## 2. Неоднородности состава:

а. Тотальный состав пленок определяли на площади  $300 \times 300$  мкм на трех участках: у электрических контактов и в центре пленки. Содержание меди на исходном образце было выше на  $4-6\%$  вес., чем в образце после пропускания тока (относительная погрешность измерений составляла  $2\%$ ). Концентрация Ba в исходном образце была выше на  $2-3\%$  вес. В то же время в обеих пленках состав Y и O приближался к стехиометрическому.

б. Локальный состав пленок анализировали при диаметре зонда  $\sim 1$  мкм. В исходном образце отмечается высокая однородность состава, что указывает на хорошее качество приготовленных пленок. В образце после пропускания тока зафиксированы включения в виде "строчек" (имеются в виду последовательности точечных выделений, расположенных на линиях, называемых строчками), окаймляющие области со стехиометрическим составом. Количественный состав этих выделений соответствует составу фазы Cu Ba O<sub>2</sub>. Помимо этого в приэлектродных областях наблюдаются чешуйчатые выделения, обогащенные Y или Ba по сравнению со стехиометрическим содержанием.

Статистическая обработка результатов локального микроанализа показала, что приэлектродная область с отрицательной полярностью обогащена медью по сравнению с положительной приэлектродной областью на  $4\%$  вес., причем у отрицательного электрода выявляются включения с содержанием меди до  $38\%$  вес. Характерным для полученных результатов рентгеноспектрального анализа было сохранение содержания кислорода в обеих исследованных пленках.

Таким образом, поскольку при  $4,2$  К наблюдается массоперенос, сопутствующий сверхпроводящему току, исключая какие-либо другие токи, то, как представляется авторам данной публикации, необходимо связать сверхпроводящий ток с массопереносом.

Полученные экспериментальные результаты являются, по-видимому, обнаружением самой низкотемпературной эффективно идущей электро-химической реакции в твердой фазе.

### Литература

1. Чигвинадзе Дж. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 598.
2. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов, М.: Энергоатомиздат, 1986, с. 344.
3. Брызкало А.М. и др. Труды I Всесоюзной конференции "Физикохимия и технология в сверхпроводящих материалах". Москва 1988, М.: Наука, 1989, с. 354.

Институт общей физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
28 ноября 1989 г.