

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

---

*На правах рукопису*

УДК: 537.312.62

**Є Ф А Н О В**

**Володимир Семенович**

**ВПЛИВ СТАНУ ПОВЕРХНІ НА ПРОЦЕСИ ЕЛЕКТРО-  
ТА МАСОПЕРЕНОСУ В КЕРАМІЧНИХ  
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ**

**$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n=1, 2$  і  $3$ ) і  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

01.04.18 - фізика поверхні

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1997

Дисертацією є рукопис  
Роботу виконано в Інституті хімії

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00752170 (M)

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук  
ТАНАТАР Макарій Анатолійович

**Науковий консультант:** доктор фізико-математичних наук  
ГОРБИК Петро Петрович

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук,  
професор  
ВАСИЛЬСВ Михайло Олексійович

доктор фізико-математичних наук,  
професор  
РОМАНЮК Борис Миколайович

**Провідна організація:** Інститут фізики НАН України

Захист відбудеться 10 квітня 1997 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01 в Інституті хімії поверхні НАН України (252022, Київ, 22, проспект Науки, 31)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту хімії поверхні НАН України (252022, Київ, 22, проспект Науки, 31)

Автореферат розіслано 9 березня 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

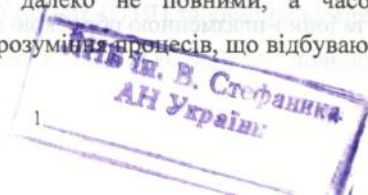
Приходько Г.П.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність тематики. Високотемпературні надпровідники (ВТНП) на основі металооксидних (купратних) сполук знаходять все ширше застосування в електротехніці та приладобудуванні. Це викликає підвищений інтерес до вивчення факторів, які визначають довготермінову стабільність керамік та тонких плівок цих матеріалів при їх експлуатації в режимі високих густин струму та низьких температур. З іншого боку, цілеспрямований пошук нових надпровідних сполук та вивчення природи високотемпературної надпровідності, потребують чіткого уявлення про електронні властивості нового класу матеріалів. Проте деякі з цих властивостей залишаються незрозумілими, а часом і загадковими. Це пояснюється тим, що купратні ВТНП суттєво відрізняються від металів і традиційних надпровідників із-за шаруватої кристалічної структури та сильно анізотропного електронного спектру.

Оскільки вивчення особливостей електро- та масопереносу в таких системах дає можливість встановити загальні закономірності кінетичних явищ, визначити характер електрон-іонної взаємодії та рушійні сили електроміграції (спричинена електричним струмом високої густини міграція іонів кристалічної ґратки призводить до деградації електрофізичних властивостей матеріалів з розвинутою поверхнею), то ці питання мають як фундаментальне, так і прикладне значення.

Ступінь дослідженості тематики дисертації. При заочаткуванні робіт по темі дисертації експериментальних відомостей про особливості зарядового транспорту в ВТНП було явно недостатньо, вони були далеко не повними, а часом і суперечливими, щоб дати чітке розуміння процесів, що відбуваються



в цих матеріалах. Зокрема, всього кілька публікацій торкалися теми електроміграції, а питання про вплив стану поверхні кристалічних зерен на процеси електро- та масопереносу в таких шаруватих системах взагалі не порушувалось.

Виходячи з цього, метою даної роботи є експериментальне дослідження електронного та іонного переносу в нормальному (ненадпровідному) стані в керамічних ВТНП  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n=1, 2 \text{ і } 3$ ) і  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в залежності від вмісту кисню  $\delta$  та стану поверхні кристалічних зерен.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати такі завдання.

- Встановити закономірності температурної поведінки кінетичних коефіцієнтів у нормальному стані в залежності від вмісту кисню в керамічних ВТНП, що представляють гомологічний ряд талієвих купратів з різною кількістю шарів  $CuO_2$  в кристалічній ґратці.
- Вивчити процеси електроміграції в нормальному стані в керамічних матеріалах з різним вмістом кисню та різним станом поверхні.
- З'ясувати особливості іонного переносу в модельних об'єктах, подібних до ВТНП за кристалічною будовою та характером електронного спектру - органічних солях на основі молекули біс(етилендітіо)тетратіафульвалену (скорочено - ЕТ).
- Дослідити процеси струмової деградації керамічних ВТНП  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  та  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в залежності від стану поверхні, а також вивчити можливість підвищення експлуатаційної стійкості цих матеріалів до дії електричного струму та агресивного впливу зовнішнього середовища нанесенням гідрофобізуючих покриттів та іонно-плазменною обробкою поверхні.

**Наукова новизна дисертації визначається такими результатами.**

- Вперше досліджена температурна поведінка термо-е.р.с.  $S(T)$  в купратних ВТНП з надлишковим рівнем *діркового* легування (на прикладі кераміки  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ) і встановлено, що для таких систем термо-е.р.с. і стала Холла мають різні знаки, а залежність  $S(T)$  має вигляд, характерний для нормального металу з *електронним* типом провідності.
- Для сполук ряду  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n = 1, 2$  і  $3$ ) встановлене існування тісної кореляції між питомим опором  $\rho$  і сталою Холла  $R_H$ , яка призводить до квадратичної температурної залежності оберненої холлівської рухливості  $\mu_H^{-1} \equiv \rho/R_H \propto T^2$  в широкому діапазоні температур і концентрацій носіїв (від слабкого легування до надлишкового).
- Встановлено залежність швидкості електроміграції іонів кисню в керамічних надпровідниках  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  від ступеню заповнення кисневих вакансій в іонних шарах  $Tl_2O_2$  кристалічної ґратки.
- Досліджений вплив стану поверхні керамічних ВТНП на швидкість струмової деградації їх електричних властивостей і встановлено, що це явище обумовлене переважно процесами, що відбуваються на поверхні кристалітів при адсорбції молекул води із зовнішнього середовища та підході мігруючих іонів кисню із об'єму зерен.
- Встановлено загальні закономірності електроміграції в системах, кристалічна ґратка яких містить відокремлені у просторі шари з електронною (дірковою) та іонною провідностями. А саме - явище електронного (діркового) "вітру" не відіграє визначальної ролі в механізмі електроміграції в купратних ВТНП та квазідвовимірних органічних металах ( $ET_2Cu_3I_6$  і  $ET_2Cu(SCN)_2$ ), а швидкість

електроміграції значною мірою визначається іонним обміном на поверхні кристалічних зерен.

- Вперше виявлена суперіонна провідність при температурах, що перевищують 340 K, у структурних аналогах ВТНП - шаруватих органічних металах  $\text{ET}_2\text{Cu}_5\text{I}_6$  - і встановлено, що вона обумовлена іонами міді, а характер іонного переносу залежить від будови аніонного шару.

Основні експериментальні дослідження за тематикою дисертації були виконані в Інституті хімії поверхні НАН України в рамках планових наукових тем протягом 1988-1996 рр.

*Наукова та практична цінність одержаних результатів* полягає в тому, що вони розширюють існуючі уявлення про властивості нормального стану купратних ВТНП, роль різних шарів кристалічної ґратки в процесах зарядового транспорту та масопереносу, характер взаємодії між електронною та іонною підсистемами, а також про вплив стану поверхні матеріалу на ці процеси. Одержані результати можуть бути використані для керування електрофізичними властивостями ВТНП, а також для поліпшення їх експлуатаційних характеристик (підвищення стійкості до струмової деградації та агресивного впливу атмосфери) шляхом обробки поверхні. Спосіб захисту поверхні ВТНП нанесенням гідрофобізуючого покриття на основі кремнійорганічних сполук захищено патентом України. Запропоновано методику оцінки вмісту кисню в ВТНП за величиною термо-е.р.с.

*На захист виносяться такі основні наукові положення:*

- В керамічних надпровідниках  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  в нормальному (ненадпровідному) стані швидкість електроміграції іонів кисню залежить від ступеню заповнення нестехіометричних кисневих вакансій в іонних шарах  $\text{Tl}_2\text{O}_2$  кристалічної ґратки, які формують

поверхню кристалічних зерен. Вміст кисню та концентрація вакансій талію в шарах  $Tl_2O_2$  визначають також температурну поведінку питомого опору, термо-е.р.с. і сталої Холла для всього гомологічного ряду надпровідних талієвих купратів  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n=1, 2$  і  $3$ )

- Струмова деградація електрофізичних властивостей керамічних надпровідників  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  і  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в нормальному стані обумовлена переважно порушеннями кисневої стехіометрії і розпадом надпровідної фази на поверхні кристалітів при адсорбції молекул води із зовнішнього середовища та підході мігруючих іонів кисню із об'єму зерен, а її швидкість суттєво залежить від стану цієї поверхні.
- Електроміграція має загальні закономірності в системах, кристалічна гратка яких містить розділені у просторі шари з електронною (дірковою) та іонною провідностями. А саме - явище електронного (діркового) "вітру" не відіграє визначальної ролі в механізмі електроміграції в високотемпературних надпровідниках  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  та квазідвовимірних органічних металах  $ET_2Cu_5I_6$  і  $ET_2Cu(SCN)_2$ , а швидкість електроміграції значною мірою визначається процесами іонного обміну на поверхні кристалічних зерен.

*Апробація роботи.* Основні результати досліджень, викладені в дисертації, доповідались та обговорювались на Міжнародній конференції з перспективних матеріалів (Страсбург, Франція, 1991), Міжнародній конференції "ВТНП і локалізаційні явища" (Москва, 1991), III і IV Міжнародних конференціях "Матеріали та механізми надпровідності. ВТНП" (Каназава, Японія, 1991; Гренобль, Франція, 1994), IX Міжнародній конференції з позитронної анігіляції (Сомбатгей, Угорщина, 1991), Міжнародних конференціях

"Дослідження і технологія синтетичних металів" (Гетеборг, Швеція, 1992; Сеул, Корея, 1994), I Міжнародній конференції з технології модифікації поверхні (Ніігата, Японія, 1993), Міжнародних конференціях "Матеріалознавство ВТНП" (Харків, 1993 і 1995), I Міжнародній конференції з фізики та хімії поверхні (Київ, 1994), інших всесоюзних та республіканських конференціях.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 25 статей, одержано 2 авторських свідоцтва на винаходи та 1 патент України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація включає вступ, п'ять глав, висновки та список літератури. Її зміст викладено на 184 сторінках, включаючи 32 рисунки, 7 таблиць і 18 сторінок бібліографії з 221 найменування, в тому числі 26 посилань на власні роботи.

Особистий внесок дисертанта. Дисертація є узагальненням досліджень, виконаних автором особисто та у співавторстві з колегами по роботі. Автор безпосередньо провів експериментальні дослідження, які визначають наукову новизну дисертаційної роботи, та їх обробку. Дисертанту належить суттєва роль в інтерпретації одержаних результатів і написанні основних наукових праць. Висновки по главах, загальні висновки та основні наукові положення, що виносяться на захист, належать автору.

Об'єкти досліджень: кераміки та монокристалічні епітаксієні плівки ВТНП. Як модельні об'єкти вивчались монокристали ВТНП та органічних металів на основі молекули ET.

Методи досліджень: електрофізичні та гальваноманітні вимірювання, спектральна еліпсометрія, спектроскопія електрон-позитронної анігіляції, растрова електронна мікроскопія та електронно-зондовий мікроаналіз.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовується вибір теми дослідження, сформульовані мета і завдання роботи, новизна та практична цінність одержаних результатів, основні наукові положення, які виносяться на захист, наведені відомості про апробацію роботи, структуру та обсяг дисертації.

*Глава 1* ("Електронна структура купратних надпровідників") включає літературний огляд даних щодо кристалічних структур, також природи та морфології поверхні основних ВТНП. Наведені результати зонних розрахунків електронного спектру та експериментального вивчення електронної структури цих сполук, підсумовані основні узгодженості та розбіжності теорії з експериментом.

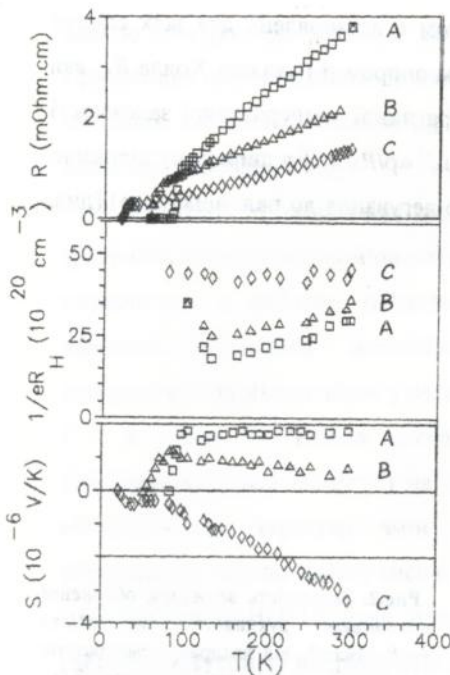
Зроблені висновки свідчать про те, що для кристалічної ґратки ВТНП характерна наявність двох типів шарів - металевих та діелектричних (іонних). Металеві шари утворені атомами міді та кисню, розташованими близько один до одного в площині  $\text{CuO}_2$ , формують в кристалі провідну сітку завдяки сильно гібридизованим орбіталям  $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ , дають визначальний внесок в електронний спектр матеріалів і відповідають за надпровідність. Іонні шари містять, головним чином, атоми лужних та/або рідкоземельних металів та кисню, забезпечують стабільність ґратки та формують поверхню кристалів. Одночасно вони поставляють носії заряду, що утворюються в них шляхом неізовалентних катіонних заміщень або кисневої нестехіометрії, до металевих шарів  $\text{CuO}_2$ , забезпечуючи при цьому необхідний рівень діркового легування останніх.

*Глава 2* ("Електронний транспорт у надпровідних купратах талію з розвиненою поверхнею") присвячена систематичному

вивченню температурної поведінки питомого опору  $\rho$ , термо-е.р.с.  $S$  і сталої Холла  $R_H$  в нормальному стані при зміні вмісту кисню  $\delta$  у трьох сполуках, які утворюють гомологічний ряд  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  з числом шарів  $CuO_2$  в елементарній комірниці  $n$  від 1 до 3 (Tl2201, Tl2212 і Tl2223, відповідно). Кераміки зазначених фаз було одержано методом твердофазного синтезу в атмосфері кисню протягом  $\sim 10$  год при температурах 850-870 °С.

Враховуючи те, що в подвійних іонних шарах  $Tl_2O_2$  можуть утворюватись дефекти, що спричиняють порушення стехіометрії, зокрема, вакансії талію і міжвузловий (нестехіометричний) кисень, невеликими змінами концентрації цих дефектів (головним чином, кисню) можна плавно змінювати рівень легування матеріалу носіями струму (дірками) від слабкого (нижче оптимального) до надлишкового. Для цього вміст кисню  $\delta$  змінювався додатковим відпалом протягом 5-10 год у атмосфері кисню або аргону при температурах 350-400 °С та 350-550 °С, відповідно. Відносна зміна кисневого індексу  $\delta$  визначалась за зміною маси зразка, а для оцінки абсолютної величини  $\delta$  використовувались літературні дані щодо фазових діаграм  $T_c$  ( $\delta$ ).

Аналіз одержаних для сполук Tl2201, Tl2212 і Tl2223 температурних і концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів свідчить про те, що в купратах талію, подібно до інших ВТНП, спостерігається "аномальна" поведінка  $\rho$ ,  $S$  і холлівської концентрації носіїв  $n_H$  у нормальному стані. А саме, має місце ряд особливостей, які не узгоджуються з моделлю фермі-рідини, яка традиційно використовується для опису поведінки електронів у металах. Найбільш цікавими при цьому є результати, одержані для Tl2201, одного з небагатьох ВТНП, для котрих можливий надлишковий рівень діркового легування (рис. 1).



**Рис.1.** Температурні залежності питомого опору ( $\rho$ ), термо- е.р.с. ( $S$ ) і холлівської концентрації носіїв ( $n_H=1/R_H$ ) для  $P12Ba_2CuO_{6+\delta}$  з різним вмістом кисню  $\delta$ .  $A$ :  $\delta=0.12$ ,  $T_c=88$ ;  $B$ :  $\delta=0.17$ ,  $T_c=60$ ;  $C$ :  $\delta=0.21$ ,  $T_c=24$ .

Якщо для оптимально легованих матеріалів T12201, T12212 і T12223, які мають максимальні для даних сполук температури надпровідного переходу ( $T_c$ ), характерні лінійні температурні залежності  $\rho$  і  $n_H$  при відсутності помітної залежності  $S$  від температури, то при підвищенні рівня діркового легування вище оптимального в T12201  $n_H$  майже не залежить від температури,  $S$  має від'ємний знак і лінійно росте за абсолютною величиною з ростом  $T$ , а лінійна залежність  $\rho(T)$  поступово переходить у квадратичну (при  $\delta=0.20$  вже строго  $\rho \propto T^2$ ). Тобто, при дірковому легуванні властивості T12201 змінюються від надпровідника до квазідвовимірному металу з електронним типом провідності, для якого є характерним стан, коли термо-е.р.с. і стала Холла мають різні знаки.

Іншим важливим результатом є встановлена для всіх сполук ряду тісна кореляція між питомим опором  $\rho$  і сталою Холла  $R_H$ , яка приводить до універсальної квадратичної температурної залежності оберненої холлівської рухливості  $\mu_H^{-1} \equiv \rho/R_H \propto T^2$  в широкому діапазоні концентрацій носіїв (від слабкого легування до надлишкового) (див. рис. 2 для T12201).

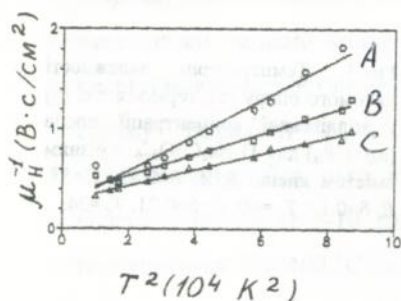


Рис.2. Залежність величини оберненої холлівської рухливості  $\mu_H^{-1} = m^*/e\tau_H = \rho/R_H = V \cos \theta_H$  від квадрату температури для T12201 з різним вмістом кисню  $\delta$  ( $\tau_H$  і  $\theta_H$  - відповідно холлівський час релаксації та холлівський кут).

Нарешті, систематичний зсув величини термо-е.р.с.  $S$  при зміні вмісту кисню  $\delta$ , дозволяє використовувати  $S$  як міру концентрації носіїв у ВТНП.

Результати, одержані нами для керамічних зразків, добре погоджуються з тими, що були одержані пізніше іншими авторами для монокристалів відповідних сполук (відмінність лише у дещо менших за наші абсолютних величинах  $\rho$  і  $R_H$ ).

Порівняння одержаних результатів з літературними даними досліджень інших ВТНП свідчить про універсальність поведінки кінетичних коефіцієнтів у всіх купратних ВТНП. Це однозначно вказує на те, що їх транспортні властивості визначаються тільки

однією електронною зоною, а саме - антив'язною  $d_{p\sigma}$  - зоною, що сформована орбіталами атомів площини  $\text{CuO}_2$ . Можна також зробити висновок, що співвідношення  $\mu_H^{-1} \propto T^2$  є обов'язковою властивістю двовимірного шару  $\text{CuO}_2$ .

Проведені в даній главі дослідження дали можливість краще зрозуміти загальні закономірності електронного транспорту в ВТНП, визначитися з вибором об'єктів для вивчення електро-міграції, навчитись проводити атестацію зразків та враховувати вклад поверхні кристалічних зерен у величини кінетичних коефіцієнтів.

В главі 3 ("Вплив кисневої стехіометрії на електронну структуру купратів вісмуту") на прикладі  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) обговорюється характер змін електронної структури ВТНП, обумовлених зміною вмісту кисню  $\delta$ .

Кристали Bi2212 були одержані шляхом плавлення суміші оксидів з наступною направленою кристалізацією.

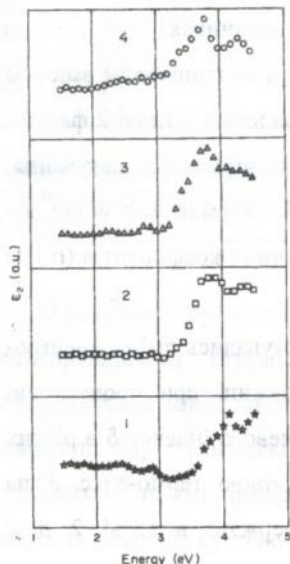


Рис.3. Спектри уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$  монокристалів  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Величини  $T_c$  для зразків 1...4 - відповідно 88, 83, 78 та 70 К.

Дослідження поверхні кристалів, проведені за методикою спектральної еліпсометрії, дозволили встановити пряму кореляцію між вмістом кисню  $\delta$  в іонних шарах  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , який визначає рівень діркового легування матеріалу (отже, концентрацію вільних носіїв заряду і  $T_c$ ) та спектрами уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$  в області енергій 1.5-4.5 еВ (інтенсивностями піків 3.4, 3.8 і 4.2 еВ) (рис. 3).

Порівняння одержаних результатів із зонними розрахунками і даними досліджень електронної структури  $\text{Bi2212}$  іншими методами дозволили зробити висновок, що вказані піки можуть бути обумовлені електронними переходами в точці  $\bar{M}$  зони Бриллюена між заповненими станами зони  $\text{Bi-O}$  поблизу рівня Фермі  $E_F$  і рівнем  $\text{bp}$  вісмуту, розташованим на 4 еВ вище  $E_F$ .

Глава 4 ("Вплив стану поверхні на процеси електроміграції в керамічних надпровідниках  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ") присвячена вивченню електроміграції іонів ґратки в керамічних ВТНП  $\text{Tl2201}$  та процесів електрон-іонної взаємодії в шаруватих надпровідниках.

Вибір об'єкту для досліджень -  $\text{Tl2201}$  з надлишковим вмістом кисню - визначається, з одного боку, встановленим у главі 2 фактом його біполярної провідності при рівнях діркового легування, близьких до концентраційної границі ВТНП - нормальний метал, а з іншого боку - різкою залежністю  $T_c$  і кінетичних коефіцієнтів ( $\rho$  і  $S$ ) від вмісту кисню  $\delta$ .

Для вивчення електроміграції досліджувались зміни електрофізичних властивостей зразка по його довжині при пропусканні електричного струму. При цьому зміна кисневого індексу  $\delta$  в різних сегментах зразка оцінювалась якісно за зміною термо-е.р.с.  $S$  на відповідних ділянках, спираючись на одержані в главі 2 дані детальних досліджень поведінки  $S(\delta)$ .

Таблиця 1. Зміна властивостей кераміки  $Tl_2Ba_2CuO_{6-5}$  під впливом електричного струму

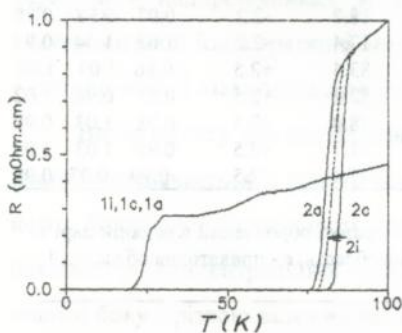
Зразок (сегмент)	$j$ (КА·см <sup>2</sup> )	$Q$ (МКЛ·см <sup>2</sup> )	$\rho$ (МОМ·см)	$T_c$ (К)	$S$ (МКВ/К)	Вміст (відн.од.)		
						Tl	Ba	Cu
1i	-	-	1.2	20.2	-2.2	1.00	1.00	1.00
1c	1.2	1	1.2	20.2	-2.2	1.02	0.98	0.98
1c	1.2	1	1.1	20.2	-2.2	1.03	1.02	1.03
1c	2.0	10	1.1	20.4	-2.3	0.97	0.96	1.04
1a	1.2	1	1.2	20.2	-2.2	1.03	1.02	1.02
1a	1.2	1	1.1	20.2	-2.2	1.05	1.03	1.05
1a	2.0	10	1.1	20.1	-2.1	0.98	0.98	0.97
2i	-	-	2.5	83.5	+2.7	1.00	1.00	1.00
2c	1.5	1	2.5	84.5	+2.9	0.98	1.02	1.02
2c	1.5	3	2.6	85.2	+3.2	0.98	1.03	1.03
2c	1.5	10	2.6	86.0	+3.5	0.96	1.04	0.98
2a	1.5	1	2.5	83.0	+2.5	0.97	1.05	0.97
2a	1.5	3	2.5	82.5	+2.4	0.98	1.03	1.03
2a	1.5	10	2.4	82.0	+2.3	1.00	0.97	1.00
H1i	-	-	1.3	20.2	-2.2	1.03	0.98	1.03
H1c	1.4	1	1.5	19.0	-2.2	1.04	1.02	1.05
H1c	1.4	10	2.1	17.0	-2.2	0.98	0.98	0.97
H1a	1.4	1	1.7	18.7	-2.2	0.97	0.98	0.98
H1a	1.4	10	2.0	17.4	-2.2	1.02	1.04	0.97
H2i	-	-	2.7	83.4	+2.5	0.96	1.04	1.00
H2c	2.2	1	3.5	82.2	+2.5	0.97	0.98	1.02
H2c	2.2	10	5.1	78.0	+2.5	0.98	1.03	0.98
H2a	2.2	1	3.7	81.7	+2.5	0.95	1.03	1.03
H2a	2.2	10	5.0	77.4	+2.5	0.99	0.97	0.98

$j$  - густина струму,  $Q$  - електричний заряд;  $i$  - зразок, оброблений у водній парі з наступною вакуумною сушкою;  $a$  - прианодна область,  $c$  - прикатодна область; 1:  $\delta = 0.21$ , 2:  $\delta = 0.15$ .

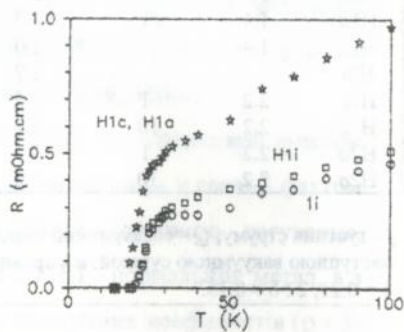
В результаті було встановлено, що при протіканні нормального (ненадпровідного) струму в кераміці Tl2201 відбувається електроміграція іонів кисню у напрямку від катода до анода, яка приводить до макроскопічного перерозподілу концентрації останнього в об'ємі зразка (див. табл. 1 та рис. 4). При цьому швидкість міграції суттєво залежить від вмісту кисню  $\delta$ , тобто від ступеню заповнення кисневих вакансій в іонних шарах  $Tl_2O_2$

кристалічної ґратки, які формують поверхню кристалітів, і знижується при підвищенні величини  $\delta$ .

Той факт, що напрямок руху негативно заряджених іонів кисню є протилежним потоку вільних носіїв заряду (дірок), дозволяє зробити важливий висновок про несуттєву роль у механізмі електроміграції в ВТНП електронного (діркового) "вітру" (тобто передачі імпульсу рухливим атомам ґратки від носіїв струму, що є визначальним для металів). На користь цього свідчить і те, що підвищення вмісту кисню  $\delta$  вище оптимального рівня, яке призводить до появи носіїв електронного типу (і проявляється у зміні знаку термо-е.р.с.), не лише не прискорює рух іонів кисню за рахунок посилення електронної складової сили "вітру", а навпаки, сповільнює його.



**Рис.4.** Температурні залежності опору зразків кераміки  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (1) спеціально не обробленого після синтезу ( $T_c = 24$  K,  $\delta = 0.21$ ) і (2) відпаленого в аргоні при температурі 400 °C ( $T_c = 83$  K,  $\delta = 0.15$ ). *i* - зразок до струмової обробки, *a* і *c* - прианодна та прикатодна області обробленого струмом зразка, відповідно.



**Рис.5.** Температурні залежності опору зразків кераміки  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  типу 1: вихідного (*i*), після витримки у водяній парі (*H1i*) та після струмової обробки (*H1c* і *H1a*).

Протікання електричного струму спричинює деградацію електрофізичних властивостей матеріалу (табл. 1). При цьому можна виділити процеси деградації двох типів.

Одні пов'язані із загальним електричним зарядом, пропущеним через зразок, і приводять до однорідного підвищення  $\rho$  ( $T_c$  майже не змінюється). Очевидно, що це відбувається внаслідок порушень кисневої стехіометрії матеріалу на поверхні кристалітів, обумовлених наскрізною електроміграцією іонів кисню по границях зерен.

Інші процеси мають пороговий характер (спостерігаються при густинах струму вище  $\sim 10^3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) і призводять до неоднорідної (переважно, в приконтактних областях) змін  $\rho$  і  $T_c$  (рис. 4). Імовірно, що це відбувається внаслідок упорядкування кисневих вакансій в іонних шарах  $\text{Ti}_2\text{O}_2$  при міграції іонів кисню в межах об'єму одного зерна.

Очевидно, що основний внесок у струмову деградацію матеріалу дають процеси першого типу. Оскільки швидкість наскрізної електроміграції визначається процесами іонного обміну на границях зерен, то швидкість струмової деградації буде суттєво залежати від стану поверхні кристалітів.

Дійсно, попередня дія на кераміку Т12201 водяної пари (не викликаючи сама по собі помітних змін електрофізичних властивостей зразка) суттєво прискорює процес однорідної струмової деградації його - не тільки підвищення  $\rho$ , але і зниження  $T_c$  (рис. 5). Враховуючи те, що величина  $T_c$ , визначена безконтактним індуктивним методом, при цьому не змінюється, а також беручи до уваги появу сигналу ЕПР, обумовлену продуктами розпаду кераміки та спираючись на літературні дані щодо механізму дії водяної пари на ВТНП, запропоновано механізм спільної дії вологи та струму на

на кераміку - розпад надпровідної фази на поверхні кристалітів при адсорбції молекул води із зовнішнього середовища та підходу мігруючих іонів кисню із об'єму зерен.

З метою вивчення особливостей електрон-іонної взаємодії у ВТНП, проведено вивчення іонного переносу в органічних комплексах з переносом заряду (провідниках і надпровідниках) на основі молекули ЕТ, які мають подібну до ВТНП шарувату структуру ґратки.

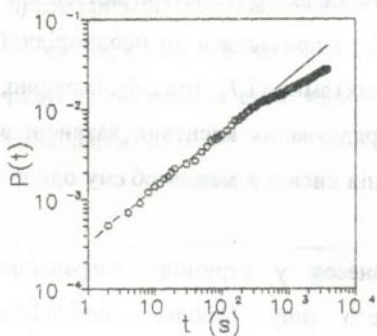


Рис. 6. Залежність від часу ступеню поляризації кристала  $ET_2Cu_5I_6$  електричним струмом 400 мкА.

При цьому було встановлено, що солі  $ET_2Cu_5I_6$  притаманна суперіонна провідність ( $\sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), обумовлена іонами міді, при температурах, що перевищують 340 К (рис. 6). Оцінки їх ефективного заряду, зроблені виходячи з аналізу розподілу хімічних елементів по довжині зразка, показали, що він близький до дійсного заряду  $Cu^+$ . Це свідчить про слабку взаємодію рухливих іонів з носіями струму електронного типу (електронами та дірками).

Порівняння результатів досліджень електроміграції в купратних надпровідниках (Tl2201) і органічних металах ( $ET_2Cu_5I_6$  і  $ET_2Cu(SCN)_2$ ), кристалічна структура яких містить розділені у просторі шари з електронною (дірковою) та іонною провідностями,

свідчить про те, що електроміграція в нормальному стані має загальні закономірності в таких шаруватих системах. Явище електронного (діркового) "вітру" не відіграє при цьому визначальної ролі в процесах електроміграції, а її швидкість залежить від наявності стехіометричних вакансій у шарі з високою іонною провідністю і значною мірою визначається іонним обміном на границях кристалічних зерен.

Глава 5 ("Вплив стану поверхні на швидкість струмової деградації ВТНП") присвячена вивченню можливостей захисту ВТНП та підвищення їх стійкості до струмової деградації шляхом нанесення гідрофобізуючих покриттів на поверхню кераміки та іонно-плазменної модифікації приповерхневого шару тонких плівок.

Показано, що нанесення на поверхню ВТНП розробленого нами гідрофобізуючого покриття на основі тетраетилгідридецилотетрасилоксану дозволяє не тільки захистити кераміку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  від агресивної дії атмосферної вологи, але й одночасно в 3-4 рази сповільнити струмову деградацію матеріалу.

Встановлено, що обробка в низькоенергетичній (1-3 кеВ) кисневій плазмі дозами  $10^{-16}$  см<sup>-2</sup> з наступним відпалом в атмосфері кисню може бути використана, як спосіб іонно-стимульованої модифікації поверхні ВТНП (зокрема, тонких плівок  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) з метою покращення їх електрофізичних характеристик та підвищення стійкості до деградації під дією водяної пари та електричного струму.

Вивчення змін у спектрах еліпсометрії, які відбуваються при такій обробці, дозволяє дійти висновку, що модифікація поверхневих та приповерхневих шарів відбувається завдяки досягненню оптимальної кисневої стехіометрії як в іонних шарах ланцюжків  $\text{Cu-O}(1)$ , так і в шарах  $\text{CuO}_2$  кристалічної ґратки.

## ВИСНОВКИ

1. Вміст кисню  $\delta$  і концентрація вакансій талію в шарах  $Tl_2O_2$  кристалічної ґратки, які формують поверхню кристалітів, універсальним чином визначають температурну поведінку питомого опору, термо-е.р.с. і сталої Холла в усіх сполуках гомологічного ряду шаруватих талієвих купратів  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n=1, 2$  і  $3$ ) в нормальному стані.

Для всіх сполук цього ряду характерна тісна кореляція між питомим опором  $\rho$  і сталою Холла  $R_H$ , яка призводить до квадратичної температурної залежності оберненої холлівської рухливості  $\mu_H^{-1} \equiv \rho/R_H \propto T^2$  в широкому діапазоні температур і концентрацій носіїв (від слабкого легування до надлишкового).

При підвищенні рівня *діркового* легування вище оптимального, властивості сполуки  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  змінюються від характерних для надпровідника до характерних для квазидвовимірного металу з *електронним* типом провідності, якому притаманний стан, коли термо-е.р.с. і стала Холла мають різні знаки.

2. Для ВТНП  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  характерна пряма кореляція між вмістом кисню  $\delta$  в іонних шарах  $Bi_2O_2$  (який визначає рівень діркового легування матеріалу, отже - концентрацію вільних носіїв заряду і  $T_c$ ) та спектрами уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$  в області енергій 1.5-4.5 еВ (інтенсивностями піків 3.4, 3.8 і 4.2 еВ). Піки, що спостерігаються, можуть бути обумовлені електронними переходами в точці  $\bar{M}$  зони Брилюена між заповненими станами зони  $Bi-O$  поблизу рівня Фермі  $E_F$  і рівнем  $6p$  вісмуту, розташованим на 4 еВ вище  $E_F$ .

3. В керамічних ВТНП  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  швидкість електроміграції іонів кисню в нормальному стані суттєво залежить від ступеню заповнення кисневих вакансій в іонних шарах  $Tl_2O_2$  і знижується при підвищенні кисневого індексу  $\delta$ .

Електроміграція в нормальному стані має загальні закономірності в системах, кристалічна структура яких містить відокремлені у просторі шари з електронною (дірковою) та іонною провідностями. А саме - в купратних ВТНП ( $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ) та квазідвовимірних органічних металах ( $ET_2Cu_5I_6$  і  $ET_2Cu(SCN)_2$ ) явище електронного (діркового) "вітру" не відіграє визначальної ролі в механізмі електроміграції, а швидкість електроміграції значною мірою визначається іонним обміном на поверхні кристалічних зерен.

4. Електроміграція іонів кисню спричинює деградацію електрофізичних властивостей керамік  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  і  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (зростання питомого опору і зниження  $T_c$ ). При цьому між швидкостями процесів деградації, які відбуваються під впливом атмосферної вологи та дією електричного струму, існує кореляція, яка визначається тим, що обидва процеси обумовлені переважно порушеннями кисневої стехіометрії та розпадом надпровідної фази на поверхні кристалітів при адсорбції молекул води із зовнішнього середовища та підході мігруючих іонів кисню із об'єму зерен.

5. Швидкість струмової деградації керамічних матеріалів  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  і  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  суттєво залежить від стану поверхні (порушень кисневої стехіометрії, присутності молекул води чи гідрофобізуючого покриття, та ін.). Нанесенням гідрофобізуючих покриттів або обробкою поверхні (зокрема, тонких плівок) у низькоенергетичній кисневій плазмі можна досягти помітного підвищення стійкості матеріалів не лише до агресивної дії вологи, але й до струмової деградації.

6. Органічним металевим комплексам  $\text{ET}_2\text{Cu}_5\text{I}_6$  притаманна суперіонна провідність ( $\sim 10^{-4}$ - $10^{-5}$   $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) при температурах, що перевищують 340 К. Вона обумовлена іонами міді, а характер іонного переносу залежить від будови аніонного шару (шару з високою іонною провідністю). В солях  $\text{ET}_2\text{Cu}_5\text{I}_6$ , у полімерному аніонному шарі яких є стехіометричні вакансії, має місце наскрізний перенос іонів міді вздовж зразка, який приводить до макроскопічного перерозподілу їх концентрації. В солях  $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ , які не мають стехіометричних вакансій в аніонному шарі, наскрізний рух іонів відсутній, а має місце вихід іонів міді на стоки, роль яких відіграють границі блоків кристалу.

#### Перелік основних публікацій по темі дисертації

- 1 Анализ фаз керамики Bi-Ca-Sr-Cu-O и их электрофизические свойства / Дякин В.В., Ефанов В.С., Огенко В.М. и др. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости.- Киев: Наук. думка, 1989. С.40-43.
- 2 Исследование резистивной аномалии 240 К в образцах керамики Bi-Ca-Sr-Cu-O и кристаллах  $(\text{Ca,Sr})_{1,67}\text{CuO}_x$  / Дякин В.В., Ефанов В.С., Огенко В.М. и др. // Докл. АН УССР.- Сер.А.- 1989, N 5.- С.44-47.
- 3 Исследование термо-э.д.с. высокотемпературных сверхпроводников  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  / Дякин В.В., Ефанов В.С., Огенко В.М. и др. // Докл. АН УССР.- Сер.А.- 1990, N 3.- С. 71-74.
- 4 Сравнительное исследование термо-э.д.с. двух фаз высоко-температурных сверхпроводников таллиевой системы  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  / Дякин В.В., Ефанов В.С., Огенко В.М. и др. // СФХТ.- 1990.- Т.3, N 3.- С.453-456.
- 5 Some evidence for possible superconductivity at 162 K in Tl-Ba-Ca-Cu-O system / Gurski V.C., Dyakin V.V., Yefanov V.S., et al. // Solid State Commun.- 1990.- V.73, N 12.- P.823-825.

- 6 Одержання надпровідної кераміки  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  методом спільного осадження / Неділько С.А., Голубева І.В., Шпаківська Н.П., Дякін В., Танатар М.А., Сфанов В.С. // Вісн. Київ. ун-ту. Хім.-біол. науки та науки про Землю.- 1991, Вип.3.- С.11-13.
- 7 Исследование кинетических явлений в соединении  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  вблизи концентрационного перехода ВТСП-нормальный металл / Дякин В.В., Ефанов В.С., Танатар М.А. и др. // СФХТ.- 1991.- Т.4, N 3.- С.570-574.
- 8 Transport properties of thallium series compounds  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  ( $n=1, 2, 3$ ) with different oxygen content / Tanatar M.A., Yefanov V.S., Dyakin V.V., et al. // Physica C.- 1991.- V.185-189.- P.1247-1248.
- 9 Влияние содержания кислорода на свойства свободных носителей заряда в монокристаллах  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  / Дякин В.В., Ефанов В.С., Мотлях А.П. и др. // УФЖ.- 1991.- Т.36, N 1.- С.117-120.
- 10 Optical constants spectra for single crystal  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  with different stoichiometry / Frolov S.I., Litovchenko V.G., Tanatar M.A., Yefanov V.S., et al. // Solid State Commun.- 1991.- V.79, N 1.- P.39-42.
- 11 Spectral ellipsometry of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  single crystals with different stoichiometry / Tanatar M.A., Yefanov V.S., Dyakin V.V., et al. // Physica C.- 1991.- V.185-189.- P.997-998.
- 12 Positron annihilation study of  $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  ( $m=2, n=1-3$ ) compounds / Adonkin V.T., Dyakin V.V., Yefanov V.S., et al. // Physica C.- 1991.- V.185-189.- P.1037-1038.
- 13 Identification of ACAP components in thallium series high- $T_c$  super-conductors / Adonkin V.T., Dyakin V.V., Yefanov V.S., et al. // Materials Science Forum.- 1992.- V.105-110.- P.575-578.
- 14 Studies of mixed electronic-ionic conductors in BEDT-TTF family compounds / Tanatar M.A., Teslenko V.V., Dyakin V.V., Yefanov V.S., et al. // Synthetic Metals.- 1993.- V.56/1.- P.2395-2400.
- 15 Electromigration studies in  $(BEDT-TTF)_2Cu(SCN)_2$  / Tanatar M.A., Dyakin V.V., Yefanov V.S., et al. // Synthetic Metals.- 1993.- V.56/1.- P.2409-2412.
- 16 Electromigration studies in  $ET_2Cu(SCN)_2$  organic superconductor / Tanatar M.A., Yefanov V.S., Bondarenko V.A., et al. // Physica C.- 1994.- V. 235-240.- P.2463-2464.

- 17 Surface treatment effect on electromigration stability of oxide high- $T_c$  superconductors / Tanatar M.A., Yefanov V.S., Akimov A.I., Chernyakova A.P. // Functional Materials.- 1994.- V. 2, N 3.- C.214-217.
- 18 Oxygen plasma treatment effect on optical properties of  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  high- $T_c$  superconducting films / Litovchenko V.G., Frolov S.I., Klyui N.I., Tanatar M.A., Yefanov V.S. // Thin Solid Films.- 1994.- V.238.- P.119-122.
- 19 Oxygen stoichiometry and surface treatment effect on electromigration stability of high- $T_c$   $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$  superconductor / Dyakin V.V., Yefanov V.S., Tanatar M.A., et al. // J. Materials Engineering and Performance.- 1995.- V. 4, N 3.- P.248-251.
- 20 Surface treatment effect on the current stability of high-temperature superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ceramics / Gorbik P.P., Yefanov V.S., Ogenko V.M., Tanatar M.A. // Functional Materials.- 1996.- V.3, N 3.- P.308-310.
- 21 Исследование сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученной по гельной методике / Букивская Г.А., Горбик П.П., Ефанов В.С. и др. // Киев, 1989.- Деп. в ВИНТИ 14.08.89, N 5448-B89.
- 22 Способ защиты поверхности высокотемпературного сверхпроводника / Терец М.И., Леховицер С.Б., Губа Г.Я., Чуйко А.А., Дякин В.В., Ефанов В.С., Огенко В.М., Танатар М.А. // Заявка N 200 42 93/25 (050381)-27.10.1992 (Россия); Заявка N 93121838-21.04.1993 (Україна).

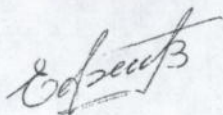
## Abstract

**V.S.Yefanov.** *Effect of surface status on electronic and mass transport parameters in ceramic high-temperature superconductors  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ) and  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*  Thesis of candidate for doctor's degree in physics and mathematics (surface physics). Institute of Surface Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 1997. Normal state transport properties and electromigration as a function of both oxygen content and surface state in thallium superconducting ceramics have been experimentally investigated. The results are presented in 25 papers and 3 author's certificates. The temperature and hole doping behaviors of resistivity, thermopower and Hall constant have been studied. The features of electron-ion interaction in layered superconductors have been considered. The critical role of grain boundaries in electric current degradation processes of ceramic materials have been analyzed.

## Аннотация

**Ефанов В.С.** *Влияние состояния поверхности на процессы электро- и массопереноса в керамических высокотемпературных сверхпроводниках  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  ( $n=1, 2$  и  $3$ ) и  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .* Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18- физика поверхности, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1997. Защищается 25 научных работ и 3 авторских свидетельства, в которых выполнены экспериментальные исследования кинетических явлений и электромиграции в нормальном состоянии в керамических таллийсодержащих ВТСП в зависимости содержания кислорода и состояния поверхности. Установлены закономерности температурного поведения удельного сопротивления, термоэдс и постоянной Холла при изменении уровня дырочного легирования. Рассмотрены особенности электрон-ионного взаимодействия в слоистых сверхпроводниках. Проанализирована определяющая роль границ кристаллических зерен в процессах деградации керамических материалов под воздействием электрического тока.

**Ключові слова:** високотемпературні надпровідники, кераміка, поверхня, границі зерен, кінетичні явища, електроміграція, деградація.



Підписано до друку Формат 60×84 1/16. Папір офс. № 1.  
Способ друку офс. Умовн. друк. арк. 1,4. Обл.-вид. арк. 1,7.  
Тираж 100. Зам. 67.

Видавництво «ЛОГОС»  
Київ-30, вул. Б. Хмельницького, 19



**AB 37.214**