

УДК 538.945

©1993

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ НА КИНЕТИКУ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ

Ю.М.Байков, Т.Ю.Дунаева, Т.В.Крачино, М.А.Митцев, Ю.П.Степанов

Исследовано термическое выделение кислорода из керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале $0.07 \leq \delta \leq 0.86$. Показано, что переход от орторомбической фазы к тетрагональной сопровождается изменением параметров процесса.

Исследование термического выделения кислорода из высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) в принципе может дать существенную информацию о его физических свойствах. Так, например, с помощью таких исследований могут быть получены данные о динамических свойствах кристаллической решетки сверхпроводника. Такие возможности основаны на том, что скорости всех (или большинства) элементарных стадий, на которые может быть расчленен процесс выхода атомов кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу, определяются не только соответствующей энергией активации, но и отношением статсумм начального и конечного состояний для рассматриваемой элементарной стадии. В свою очередь колебательные составляющие указанных статсумм зависят от частот колебаний атомов кислорода в соответствующих состояниях.

Термическое выделение кислорода из керамики (123) было исследовано в целом ряде работ [1-6] с помощью различных «вакуумных» и «невакуумных» методов. Отличительной особенностью большинства этих работ является то, что они были выполнены при высоких температурах образцов и соответственно больших скоростях выделения кислорода.

Кроме того, использовавшиеся в большинстве указанных работ методики являются по своей сути разрушающими, так как в процессе термического нагрева образцов и регистрации зависимостей $p = f(t)$ или $p = f(T)$ (p — давление кислорода в объеме, в который помещен нагреваемый образец; t — время; T — температура) происходит существенное кислородное обеднение образцов и связанное с этим изменение свойств кристаллической решетки сверхпроводника. Последнее может сопровождаться заметным изменением параметров, определяющих скорости элементарных стадий, что никак не учитывалось при анализе экспериментальных зависимостей $p = f(t)$ и $p = f(T)$.

Наконец, к моменту начала настоящей работы ее авторам не было известно ни одного исследования зависимости кинетики выделения кислорода из керамики (123) от величины δ . А между тем такая зависимость

может дать новую информацию о механизме процесса упорядочения кислорода в соединениях (123).

Исходя из сказанного выше, в настоящей работе было проведено исследование термического выделения кислорода из керамики (123), содержание кислорода в различных образцах которой менялось от 6.14 до 6.93. Исследования проводились при столь низких температурах, при которых потеря кислорода образцом за время регистрации зависимости $p = f(T)$ была пренебрежимо малой.

1. Методика исследований

Регистрация зависимостей $p = f(T)$ (в настоящей работе p — давление кислорода, создаваемое газовыделением из образцов) производилась с помощью сверхвысоковакуумной установки, в которой имелись монополюсный масс-спектрометр с предельной чувствительностью по парциальным давлениям $\approx 5 \cdot 10^{-11}$ мм рт.ст. и Оже-спектрометр с энергоанализатором типа цилиндрическое зеркало, позволявшим исследовать элементный состав приповерхностных слоев образцов и контролировать чистоту поверхности. Более подробно экспериментальная установка описана в [7].

Исходный материал состава $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ для исследуемых образцов изготовляли керамическим методом из окислов меди и иттрия и карбоната бария. Различное содержание кислорода в образцах создавалось закалкой от высоких температур. Изменение содержания кислорода контролировалось взвешиванием с точностью $\Delta\delta = 0.01$. Термический отжиг закаленных образцов, необходимый для создания равновесного распределения кислорода по кристаллографическим позициям, осуществлялся в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах [8]. Температура сверхпроводящего перехода определялась индуктивным методом по началу резкого изменения частоты генератора.

Нагрев образцов, имевших размеры $7 \times 7 \times 2$ мм, осуществлялся с помощью нихромовых подогревателей. Температура измерялась термопарой хромель-алюмель. После помещения образцов в вакуумную камеру производился ее прогрев в течение нескольких часов при температурах, не превышающих 100°C . После такого прогрева давление остаточных газов в камере не превышало $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт.ст.

Методика регистрации зависимостей $p = f(T)$ была следующей. Исследуемый образец нагревался до температуры T (время установления температуры составляло несколько минут), и масс-спектрометром, предварительно прокалброванным, измерялось давление кислорода p . Как правило, это давление имело минимальную величину $p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ мм рт.ст. Затем температура образца повышалась примерно на 20°C и снова измерялось значение p . Такими ступенями температура образца повышалась до тех пор, пока давление кислорода не достигало $p \approx 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. После этого температура образца ступенями понижалась и при каждом установившемся ее значении измерялось стационарное значение p . Для каждого образца производились три серии таких измерений. За время их осуществления величина δ возрастала не более чем на $\Delta\delta \approx 0.005$.

При регистрации зависимостей $p = f(T)$ наряду с парциальным давлением кислорода производились также измерения давлений и других

газовых компонент, выделяющихся из керамики. Эти измерения показали, что основной составляющей был кислород.

Очевидно, что выделение кислорода из исследуемых образцов может быть проанализировано, если найдена связь между давлением p и потоком ν . В стационарных условиях эта связь, как известно, выражается соотношением [9]

$$\nu = Sp, \quad (1)$$

где S — скорость откачки, которая, вообще говоря, является функцией p , если значение фонового давления p_ϕ кислорода в вакуумной камере сопоставимо с величиной p [9]. Однако в использовавшейся в настоящей работе установке с достаточной степенью точности всегда выполнялось условие $p_\phi + p \simeq p$. Это дало основание считать, что в описываемых опытах величина S от давления не зависела. Ее определение производилось следующим образом. Устанавливалась определенная температура образца. При этой температуре образец выдерживался в течение времени, достаточном для того, чтобы потеря кислорода образцом могла быть определена путем его взвешивания до и после опыта. В процессе прогрева образца регистрировалась зависимость $p = f(T)$. Согласно (1), полный поток атомов кислорода из образца за время опыта может быть записан в виде

$$\int \nu dt = S \int p dt. \quad (2)$$

В (2) величина левой части определялась с помощью взвешивания, а интеграл в правой части вычислялся графическим интегрированием зависимости $p = f(T)$, после чего вычислялась величина S , которая оказалась равной $S = 14 \pm 1$ л/с.

2. Результаты исследований

а) О ж е-с п е к т р о с к о п и я. Одной из стадий термического выделения кислорода из керамики (123) является его десорбция с поверхности образцов в газовую фазу. Если эта поверхность покрыта слоем чужеродных примесей, например углеродом, то частично десорбция кислорода может происходить путем образования легколетучих окислов этих примесей или других соединений, слет с поверхности которых не всегда можно проконтролировать. В таких условиях регистрация зависимости от температуры только парциального давления кислорода не будет давать полной информации о кинетике его десорбции. Поэтому нужен контроль чистоты поверхности образцов как до начала опытов, так и после их проведения. В настоящей работе такой контроль осуществлялся путем регистрации электронных оже-спектров и спектров характеристических потерь энергии электронов. Было выяснено, что основной поверхностной примесью у всех непрогретых образцов был углерод с покрытием меньше монослойного [6]. По-видимому, наличием этой примеси можно объяснить возрастание парциальных давлений CO и CO_2 в вакуумной камере установки при нагреве образцов. После проведения трех серий измерений линия углерода в оже-спектрах либо исчезала совсем, либо уменьшалась в 10–20 раз. Одновременно с этим уменьшались и парциальные давления CO и CO_2 .

Другой задачей, которая могла быть решена с помощью оже-спектрометра, является определение адсорбционной способности молекул кислорода на поверхности керамики. Такое определение производилось путем сравнения электронных Оже-спектров образца, находящегося при комнатной температуре в вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ мм рт.ст. со спектрами этого же образца, зарегистрированными при комнатной же температуре, но в атмосфере кислорода при давлении $\simeq 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Такое сравнение показало, что для всех исследованных в настоящей работе образцов напуск в вакуумную камеру кислорода не вызывал возрастания интенсивности KLL линий кислорода в Оже-спектрах. Этот факт является свидетельством того, что увеличения концентрации кислорода на поверхности не происходит либо из-за его быстрой диффузии в глубь образца, либо из-за слабой связи молекул O_2 с поверхностью керамики.

Первая возможность не подтверждается результатами целого ряда исследований (см. работу [10], а также цитированную в ней литературу). Вторая означает, что малы как время жизни молекул O_2 на поверхности керамики, так и вероятность их диссоциативной адсорбции. На основании последнего можно высказать предположение, что конечной стадией термического выделения кислорода из керамики является ассоциативная десорбция молекул O_2 .

б) М а с с - с п е к т р о м е т р и ч е с к о е и с с л е д о в а н и е термического выделения кислорода. На рис. 1 представлены зависимости $\lg p = f(1/T)$, полученные для образцов с различным содержанием в них кислорода. Как уже отмечалось, для каждого образца регистрировались три таких зависимости. За исключением образцов с $\delta \leq 0.65$, вторая и третья зависимости $\lg p = f(1/T)$ сдвинуты относительно первой в область больших давлений. Между второй и третьей зависимостями различий не было, т.е. после первой серии измерений давление кислорода при любой выбранной температуре не зависело от времени. При сопоставлении этих данных с данными Оже-спектроскопических исследований, а также с результатами контроля состава газов в вакуумной камере напрашивается вывод о том, что увеличение давления кислорода при переходе от первой серии измерений к последующим обусловлено очисткой образцов от чужеродных примесей и в первую очередь от углерода. Эта очистка завершается в основном в процессе регистрации первой зависимости $\lg p = f(1/T)$, что и обуславливает совпадение результатов, полученных во второй и третьей сериях. На рис. 1 для образцов с $\delta < 0.65$ приведены результаты этих серий.

В случае образцов с $\delta = 0.65$ и 0.86 давление кислорода p , зарегистрированное во второй серии измерений, было несколько ниже, чем в первой серии. Результаты измерений второй и третьей серий для состава с $\delta = 0.65$ совпадали. Однако для $\delta = 0.86$ давление, зарегистрированное в третьей серии измерений, было примерно на 40% ниже, чем во второй серии. На рис. 1 для образцов с $\delta = 0.65$ и 0.86 приведены результаты, полученные во второй серии измерений.

При рассмотрении результатов рис. 1 обращает на себя внимание немонотонный сдвиг зависимостей $\lg p = f(1/T)$ в сторону высоких температур при уменьшении содержания кислорода в образцах. При переходе от $\delta = 0.07$ к 0.21 происходит практически параллельный сдвиг этих зависимостей. В противоположность этому в интервале $0.21 \leq \delta \leq 0.56$ их положение от содержания кислорода не зависит. При увеличении δ от

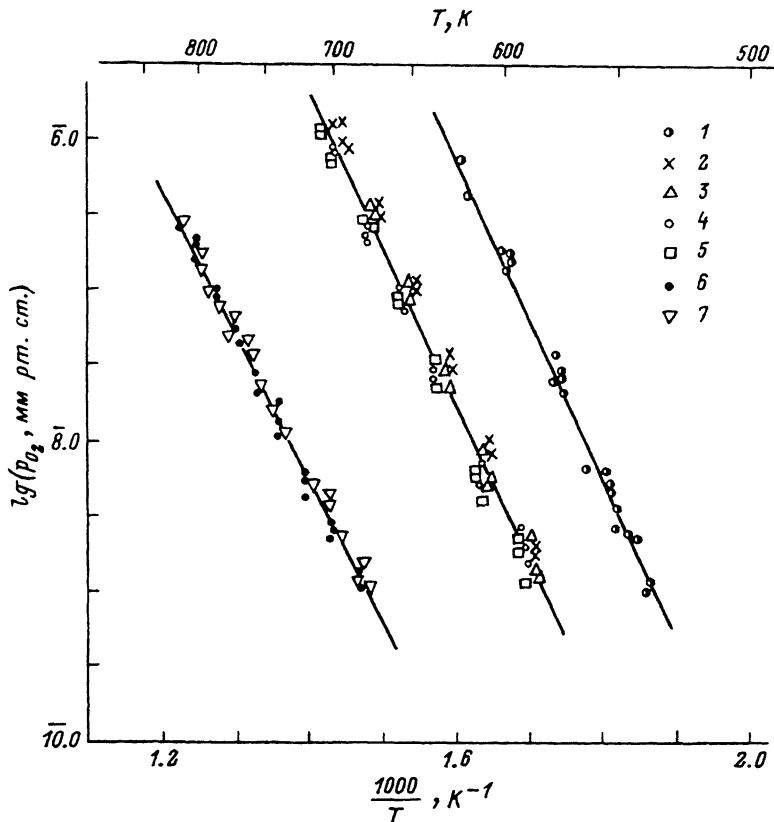


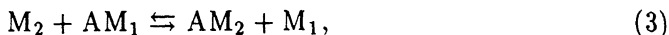
Рис. 1. Зависимости от температуры давления кислорода, выделяющегося из керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различными δ . 1 — 0.07, 2 — 0.21, 3 — 0.37, 4 — 0.47, 5 — 0.56, 6 — 0.65, 7 — 0.86.

0.56 до 0.65 происходит новый сдвиг. Однако дальнейшее увеличение δ не приводит к заметным изменениям в положении прямых.

При анализе полученных результатов необходимо учитывать, что выделение кислорода из керамики в вакуум — это многостадийный процесс. Этих стадий, по-видимому, пять: 1) переход атома O(1) в положение O(5) [10,11], 2) диффузия атома O(5) к поверхности, 3) переход его из объема на поверхность, 4) рекомбинация атомов кислорода $2O \rightleftharpoons O_2$, 5) десорбция молекул O_2 с поверхности в газовую фазу. Полученные в настоящей работе результаты дают возможность высказать некоторые суждения о соотношении скоростей процессов, относящихся к разным стадиям.

Тот факт, что для всех образцов, кроме образца с $\delta < 0.65$, поток кислорода не зависит от времени, свидетельствует о том, что газовыделение из объема не лимитируется стадией диффузии атомов O по решетке. Это означает в свою очередь, что диффузия успевает выравнять концентрацию кислорода по всему образцу. Кроме того, стационарность во времени потока кислорода указывает на то, что скорости рассмотренных стадий равны между собой. И наконец, если кислород равномерно распределен по образцу, то можно считать, что между диффундирующими по решетке атомами кислорода и между атомами O(1) существует равно-

весе. Его наличие дает возможность вычислить концентрацию атомов в местах $O(5)$. Для этого может быть использовано квазихимическое приближение. Очевидно, что указанное выше равновесие может быть представлено в виде



где M_1 — свободное место в решетке в положении $O(1)$; M_2 — то же самое, но в положении $O(5)$; AM_i обозначает соответствующее занятое атомом кислорода место в кристаллической решетке. Тогда, если обозначить концентрацию всех i мест через C_i , а концентрацию занятых i мест через c_i , то константа равновесия K для (3) запишется в виде

$$K = K_0 \exp(-\Delta E/kT) = \frac{c_2(C_1 - c_1)}{c_1(C_2 - c_2)}. \quad (4)$$

В орторомбической фазе концентрация атомов кислорода в положении $O(5)$ мала. Поэтому можно считать, что $C_2 - c_2 \simeq C_2$. По той же причине можно считать, что $c_1 = c$, где c — общая концентрация кислорода в положениях 1) и 5). Тогда величина c_2 запишется в виде

$$c_2 = KC_2 \frac{c}{C_1 - c} = KC_2 \frac{1 - \delta}{\delta}. \quad (5)$$

Анализ более точного решения уравнения (4) показал, что величина c_2 слабее, чем в (5), зависит от δ . Поэтому в дальнейшем, учитывая, что анализ экспериментальных результатов, проводимый в настоящей работе, носит в основном качественный характер, множитель $(1 - \delta)/\delta$ в (5) принимался равным единице.

Скорость выделения кислорода из образца определяется концентрацией его атомов на поверхности. В свою очередь эта концентрация или степень покрытия θ зависит от соотношения трех потоков: потока атомов ν_1 из объема на поверхность, обратного потока ν_2 и потока в газовую фазу ν

$$\nu_1 = \nu_2 + \nu. \quad (6)$$

Как известно [12],

$$\nu_1 = k_1 c_2 (1 - \theta), \quad (7)$$

$$\nu_2 = k_2 \theta (1 - c_2/C_2) \quad (8)$$

и для случая ассоциативной десорбции

$$\nu = k\theta^2. \quad (9)$$

В (7)–(9) k_1 — константы скоростей, равные $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/kT)$.

Из уравнений (5)–(8) следует, что в общем случае величина θ будет сложным образом зависеть от k_1 , k_2 и c_2 , в результате чего функция $\lg \theta = f(1/T)$, а соответственно и функция $\lg \nu = f(1/T)$ не будут линейными. Этот вывод не согласуется с экспериментальными результатами (рис. 1). На основании этого можно утверждать, что в условиях

настоящей работы реализуется какой-либо крайний случай из двух возможных: $\nu_2 \gg \nu$ или $\nu \gg \nu_2$. Учтывая, что $c_2/C_2 \ll 1$ и $\theta \ll 1$, и используя (4)–(8), для двух предельных случаев легко получить

$$\nu_2 \gg \nu; \quad \nu = C_2^2 \left(\frac{1-\delta}{\delta} \right)^2 \left(\frac{k_1^0}{k_2^0} K_0 \right)^2 k^0 \exp \left(- \frac{2(\Delta E + E_1 - E_2) + E}{kT} \right), \quad (10)$$

$$\nu \gg \nu_2; \quad \nu = k_1^0 K_0 \frac{1-\delta}{\delta} C_2 \exp \left(\frac{\Delta E + E_1}{kT} \right). \quad (11)$$

Значение предэкспоненциального множителя в (10) имеет очень большую величину. Даже при «стандартных» (не экстремально больших) значениях k_1^0 , k_2^0 и k , $C_2 = 5 \cdot 10^{21}$ см⁻³ и величине $K_0 < 10^6$, оцененной в предположении, что $c_2/C_2 \ll 1$ и $\Delta E = 1.1$ эВ [13], этот множитель $> 10^{55}$. Как будет видно из дальнейшего (рис. 2), такое значение существенно превосходит экспериментальное. На этом основании можно сделать вывод, что неравенство $\nu_2 \gg \nu$, при котором получено (10), в условиях опытов настоящей работы не выполнялось. В то же время оцененное значение предэкспоненциального множителя в (11), равное

$$k_1^0 K_0 \frac{1-\delta}{\delta} C \sim 10^{33},$$

не очень существенно отличается от измеренного. Это указывает на то, что условие $\nu \gg \nu_2$ выполняется удовлетворительно. Поэтому обработка экспериментальных данных производилась с помощью уравнения (11). Для этого по экспериментально измеренным значениям p с помощью уравнения (1) находились значения ν и строились зависимости $\lg \nu = f(1/T)$, которые, так же как и зависимости $\lg p = f(1/T)$, были прямыми. Величина $E_{\text{эфф}}$ определялась по наклону этих прямых, а значение предэкспоненциального множителя A — по отрезку, отсекаемому ими на оси ординат при $1/T = 0$.

На рис. 2 приведены зависимости $E_{\text{эфф}} = \Delta E + E_1$, $A = k_1^0 K_0 C_2$ и температуры сверхпроводящего перехода T_c от состава образцов. Величина $\Delta E + E_1$ для орторомбической фазы, согласно этому рисунку, равна $\Delta E + E_1 = 2.1$ эВ. Если считать, что $\Delta E = 1.1$ [13], то тогда энергия, необходимая для перевода атома кислорода из объема на поверхность, будет равна $E_1 = 1.0$ эВ. Для тетрагональной фазы, по данным [5,10], $\Delta E = 0.8$ эВ, тогда величину E_1 для этой фазы можно оценить как ≈ 1.1 эВ. Отсюда вытекает, что энергия выхода атома кислорода из объема на поверхность практически не зависит от величины δ . Вместе с тем следует отметить, что при $\delta > 0.56$, несмотря на уменьшение величины $\Delta E + E_1$, зависимости $\lg p = f(1/T)$ для $\delta = 0.65$ и 0.86 сдвинуты относительно таких же зависимостей для образцов с большим содержанием кислорода в область высоких температур. Это обусловлено тем, что вместе с величиной $\Delta E + E_1$ уменьшается и предэкспоненциальный множитель A .

Зависимость величины A от δ качественно напоминает зависимость $T_c = f(\delta)$. Характер этой зависимости при учете множителя $(1-\delta)\delta$ в (11) не меняется. Для ее объяснения можно выдвинуть два предположения. Согласно первому из них, при обеднении образцов кислородом может

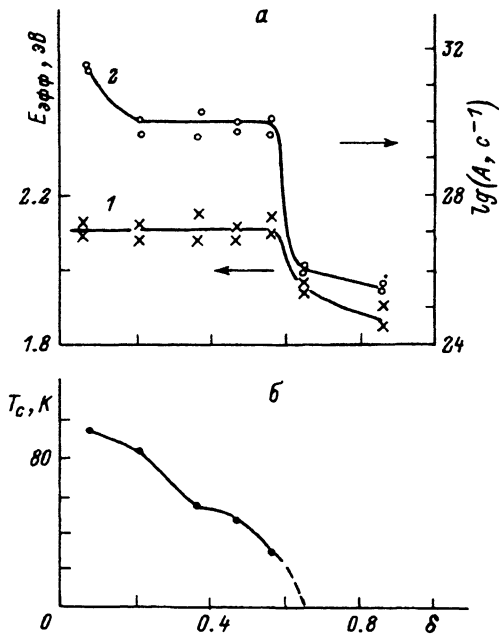


Рис. 2. Зависимости величин $E_{\text{эфф}} = \Delta E + E_1$ (1) и A (2) от содержания кислорода δ в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (а). Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от δ (б).

уменьшаться скорость диффузии его по решетке. При малых δ , когда кислород в орторомбической фазе в основном упорядочен и места $O(5)$ заселены очень слабо, движение атомов кислорода будет происходить, по-видимому, по ним в направлении оси b , причем практически с нулевой энергией активации [10]. Длина диффузионного прыжка будет большой, а диффузия быстрой.

По мере разупорядочения кислорода при обеднении образцов и заселения состояний $O(5)$ длина диффузионного прыжка (а соответственно и скорость диффузии) из-за дезактивирующих столкновений будут уменьшаться. Наибольшую роль эти эффекты могут играть в случае тетрагональной фазы, в которой положения $O(1)$ и $O(5)$ эквивалентны. Может так оказаться, что при больших δ диффузия не сможет полностью выравнять концентрацию кислорода по всему объему образца. В этом случае должны наблюдаться временные зависимости потока ν . Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе для $\delta = 0.65$ и 0.86 , подтверждают сделанный вывод.

Уменьшение множителя A при увеличении δ может происходить и из-за уменьшения частот колебаний атомов кислорода, находящихся в случае орторомбической фазы в положении $O(1)$, а в тетрагональной фазе — в положении $O(1)$ и $O(5)$. При уменьшении частот будет возрастать колебательная составляющая статсуммы в знаменателе множителя K_0 , входящего в A , что и вызовет снижение величины A . Авторам настоящей статьи неизвестны работы, в которых подтверждалось бы или, наоборот, опровергалось бы предположение об изменении частот.

Если сравнить полученные в настоящей работе величины эффективной энергии активации кислорода $E_{\text{эфф}}$ при выделении его из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и предэкспоненциального множителя A (рис. 2, а) с результатами других работ, то можно отметить следующее. Полученные нами

значения $E_{\text{эфф}} = 2.1$ эВ для орторомбической фазы существенно больше величины $E_{\text{эфф}} = 1.1$ эВ, приведенной в [2,5]. По данным работы [4], $E_{\text{эфф}}$ имеет несколько большее значение 1.26 – 1.56 эВ и наблюдается тенденция некоторого роста энергии активации с увеличением δ от 0.1 до 0.41, тогда как в нашей работе в этом диапазоне δ величина $E_{\text{эфф}}$ практически постоянна. Что касается величины предэкспоненты A , то она измерена лишь в [5] и равна $6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, что значительно меньше величин A , полученных в настоящей работе.

Существенные расхождения между экспериментальными данными настоящей работы и данными других работ обусловлены в первую очередь не ошибками эксперимента, а тем, что разные методики, использованные в сравниваемых работах, в принципе могут давать различные результаты. Как уже отмечалось, измерения в настоящей работе проводились в стационарных условиях, в которых величина эффективной энергии активации равна сумме энергий активации отдельных стадий $E_{\text{эфф}} = \Delta E + E_1$. В нестационарных условиях, как это было в [2-5], скорость выделения кислорода будет определяться скорее всего какой-либо из стадий, рассмотренных выше. В этом случае величина $E_{\text{эфф}}$ будет равна энергии активации этой стадии. Например, если стадией, определяющей скорость процесса, является переход кислорода из положения $O(1)$ в положение $O(5)$, то тогда $E_{\text{эфф}} = \Delta E$. Последнее означает, что при сделанных предположениях эффективная энергия активации в нестационарных условиях будет меньше энергии активации в стационарных условиях.

Из выше изложенного ясно, что сопоставление экспериментальных результатов, полученных с помощью разных методов, возможно только в том случае, если проведен детальный анализ процессов, происходящих в сверхпроводнике, и решен вопрос о лимитирующей стадии. К сожалению, в цитированных выше работах [2-5] этого практически сделано не было.

Таким образом, в настоящем исследовании впервые проведено изучение кинетики выделения кислорода из керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в широком интервале δ . Работа со слабыми потоками кислорода из образцов (ν не более $6 \cdot 10^{14}$ мол/с) позволила провести измерения, практически не изменяя его содержания. Установлено, что при переходе от орторомбической фазы к тетрагональной происходит уменьшение эффективной энергии активации и резкое падение предэкспоненциального множителя, что свидетельствует о влиянии процесса упорядочения кислорода в керамике на скорость его выделения. Показано также, что зависимость $A = f(\delta)$ имеет качественно такой же вид, как и зависимость $T_c = f(\delta)$. Поскольку величина A определяется, в частности, частотами колебаний атомов кислорода в положениях $O(1)$, такая корреляция может свидетельствовать о вкладе этих колебаний в механизм возникновения высокотемпературной проводимости.

Список литературы

- [1] Hegde M.S. // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. № 8. P. 1171-1176.
- [2] Bruynseraede Y., Vanacken J., Wuyts B. et al. // Physica Scripta. 1989. V. T29. P. 100-105.
- [3] Петров В.С., Фотиев А.А., Буриков С.А. и др. // Сб. «Физико-химические основы синтеза и свойства высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Анализ, структура, свойства». Свердловск, 1990. С. 28-38.

- [4] Григорин Э.А., Кирьяков Н.В., Мержанов Н.В. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 4, С. 710-718.
- [5] Buchgeister M., Herzog P., Hosseini S.M. et al. // Physica C. 1991. V. 178. № 1-3. P. 105-109.
- [6] Крачино Т.В., Митцев М.А. // ЖТФ. 1991. Т. 61. № 12. С. 59-64.
- [7] Крачино Т.В., Белов В.Д. // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 10. С. 2059-2066.
- [8] Кавокин К.В., Байков Ю.М., Никулин Е.И., Степанов Ю.П. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 88-92.
- [9] Прошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. С. 622.
- [10] Rothman S., Routbort J.L., Welp U., Beker J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 5. P. 2326-2333.
- [11] Jorgenson J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 7. P. 3608-3616.
- [12] Kompaniets T.N., Kurdyumov A.A. // Progress in Surface Sci. 1984. V. 17. P. 75-152.
- [13] Ottaviani G., Nobili C., Nava F. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 13. P. 9069-9073.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе
РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
24 ноября 1992 г.

