

УДК 538.945

© 1991

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИ И РАДИАЦИОННО ВОЗБУЖДЕННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

*А. Г. Липсон, Д. М. Саков, В. А. Кузнецов,  
Е. И. Саунин, В. В. Громов*

Методами термостимулированной экзоэмиссии заряженных частиц, электропроводности и ЭПР-спектроскопии изучены электрофизические процессы, протекающие на поверхности механически и радиационно возбужденных сверхпроводников  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при вакуумном отжиге в интервале температур 300—673 К. Предложены модели активных центров на поверхности сверхпроводящей керамики.

При исследовании физических свойств сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (1—2—3) основное внимание уделяется механизму спаривания дырок в медь-кислородной подрешетке при достаточно низкой температуре [1—3].

Установлены, в частности, зависимость значения температуры перехода от содержания кислорода в керамике, а также возможная роль меди  $Cu^{3+}$  в процессе перехода 1—2—3 в сверхпроводящее состояние [4, 5].

Методами Оже- и фотоэлектронной спектроскопии изучены состояние поверхности высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и ее состав, имеющий значительные отклонения от стехиометрии [3, 6].

В большинстве работ, однако, не учитываются реальные свойства поверхности керамик  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , зависящие от наличия активных центров электронной и дырочной природы, при участии которых могут осуществляться миграция кислорода и взаимодействие со средой. Поэтому в данной работе проведено исследование физико-химических процессов, протекающих в приповерхностных слоях керамик 1—2—3, с целью идентификации поверхностных активных центров. Активные центры на поверхности керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  «возбуждались» с помощью механического воздействия (скол в вакууме) и облучения  $\gamma$ -квантами.

### 1. Экспериментальная часть

В работе использовались образцы плотной ( $5.4 \text{ г/см}^3$ ) керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [7], которые, являясь однофазными согласно данным рентгенофазового анализа, представляли собой таблетки диаметром 10 и толщиной 1 мм. Образцы прессовались под давлением  $\sim 10$  кбар, а затем подвергались стандартной термообработке в токе кислорода и имели  $T_c \approx 91 \div 92$  К. Содержание кислорода в исходных образцах  $\sim 6.9$ . Часть полученных образцов подвергалась  $\gamma$ -облучению на воздухе с помощью кобальтового источника (доза  $\sim 10^6$  рад). Исходное удельное сопротивление образцов, измеренное при комнатной температуре,  $1 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ . Кроме того, в контрольных экспериментах использовались таблетки того же размера, спрессованные из чистых окислов  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  или  $Cu_2O$  марки ч. д. а. В качестве основного метода исследования нами использовалась термостимулированная экзоэмиссия (ТСЭ) заряженных частиц

в вакууме  $\sim 10^{-6}$  Тор в температурном интервале 300—623 К (скорость нагрева 0.1 К/с). Конструкция соответствующей установки описана в [8]. Перед входом детектора заряженных частиц (ВЭУ-6) размещались две сетки, на одну из которых подавалось напряжение отрицательной или положительной полярности в интервале 0—2 кВ. Вторая сетка, расположенная непосредственно над поверхностью образца, заземлялась с целью экранирования поверхности образца от воздействия электрического поля сетки-анализатора. Сопротивление образцов измерялось в вакууме в температурном интервале 300—673 К четырехзондовым методом с использованием серебряных омических контактов, нанесенных на образцы. Спектры ЭПР керамик снимались на радиоспектрометре «Радиопан» (SE/X-2544) на частоте 9.3 ГГц при комнатной температуре. Результаты экспериментов представлены на рис. 1—4. Как видно из рис. 1, 2, спектры ТСЭ как положительно, так и отрицательно заряженных частиц с поверх-

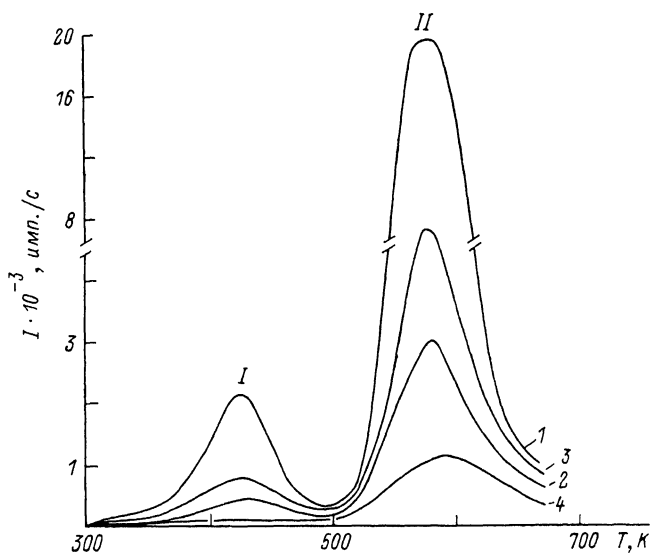


Рис. 1. Спектры ТЭС отрицательно заряженных частиц с поверхности керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при напряжении смещения на сетке-анализаторе  $U_c = +800$  В.

1 — скол в вакууме; 2 —  $\gamma$  — облучение на воздухе дозой  $10^6$  рад; 3 — не возбужденный образец, находившийся в контакте с воздушной средой.

ности возбужденных механическим воздействием или  $\gamma$ -облучением образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  представляют собой в общем случае систему из двух пиков с температурами максимумов 420 и 580 К. При этом наибольшая интенсивность ТЭС наблюдается после скалывания образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в вакууме (рис. 1, 2, кривые 1). В  $\gamma$ -облученных образцах интенсивность низкотемпературного пика существенно меньше, чем в случае скола (рис. 1, 2, кривые 2). Для образцов керамики, не подвергавшихся предварительному возбуждению, в спектре ТЭС отрицательно заряженных частиц присутствует лишь один пик при 500 К (рис. 1, кривая 3), связанный, по-видимому, с распадом продуктов деградации керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  на воздухе (в основном  $BaCO_3$  или  $Ba(OH)_2$ ), поскольку пик при  $T_m \approx 500$  К наблюдается и в случае спрессованных таблеток  $BaCO_3$ . Этот пик присутствует и в образцах  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , облученных на воздухе (рис. 1, кривая 2), однако при раскалывании образцов в вакууме он отсутствует, что связано, очевидно, с образованием свежей поверхности, не содержащей продуктов деградации.

В спектре положительно заряженных частиц с поверхности образцов, не подвергавшихся предварительному возбуждению, присутствует лишь один пик при  $T_m \approx 580$  К, интенсивность которого значительно меньше, чем интенсивность соответствующих пиков для возбужденных образцов (рис. 2, кривая 4).

Измерения с различными положительными напряжениями на сетке-анализаторе показали, что в спектре ТСЭ отрицательно заряженных частиц интенсивность пика  $I$  ( $T_m \approx 420$  К) для возбужденных образцов не зависит от ускоряющего напряжения  $U_c$  и не исчезает даже при  $U_c = 0$ . Это свидетельствует о том, что пик  $I$  (рис. 1) обусловлен исключительно электронной компонентой, имеющей достаточную кинетическую энергию для возбуждения вторичной эмиссии в ВЭУ-6, на входе которого во всех экспериментах присутствовало положительное смещение  $+200$  В.

Противоположная картина наблюдается для пика  $II$  ( $T_m \approx 580$  К), интенсивность которого сильно зависит от величины положительного напряжения на сетке-анализаторе. Интенсивность этого пика достигает

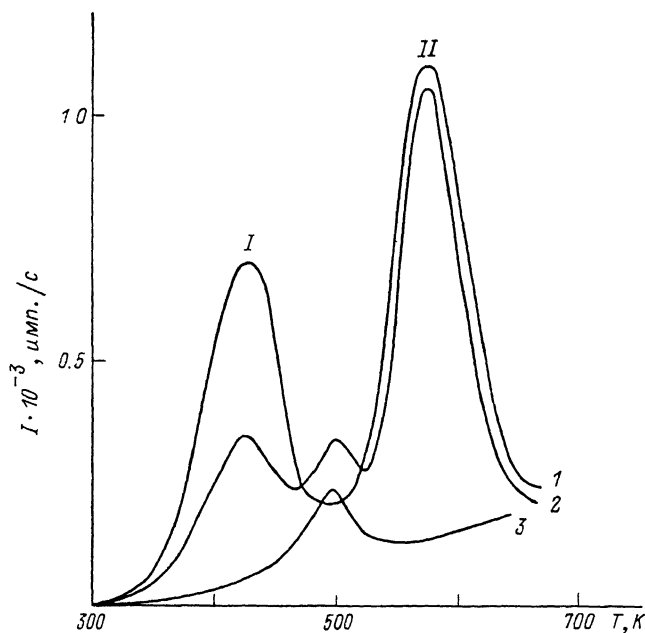


Рис. 2. Спектры ТСЭ положительно заряженных частиц с поверхности керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при напряжении смещения на сетке-анализаторе  $U_c = -1$  кВ.

1 — скол в вакууме; 2 —  $\gamma$  — облучение на воздухе дозой  $10^6$  рад; 3 — повторный прогрев после скола в вакууме; 4 — не возбужденный образец.

максимума при  $U_c = +800$  В, а при  $U_c = 0$  интенсивность скорости счета в максимуме пика  $II$  падает практически на два порядка. Из этих данных можно заключить, что пик  $II$  имеет не электронную природу, а обусловлен в основном отрицательными ионами ( $O^-$ ,  $O^{2-}$ ), которые имеют весьма низкую кинетическую энергию по сравнению с электронами и не могут достигнуть входа ВЭУ-6 в отсутствие ускоряющего напряжения. Таким образом, в спектре ТСЭ отрицательно заряженных частиц с поверхности керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  имеются низкотемпературный электронный пик и высокотемпературный пик отрицательных ионов. При вторичном нагреве образцов, охлажденных в вакууме до комнатной температуры ( $U_c = +800$  В), в спектре ТСЭ отрицательно заряженных частиц пиков не наблюдается.

Подробно было изучено также поведение пиков положительных ионов, регистрируемых при отрицательном напряжении  $U_c = -1$  кВ на сетке-анализаторе. Данные пики имеют хорошую воспроизводимость, высокую симметрию и сохраняют постоянное соотношение интенсивностей  $I_I : I_{II} = 1 : 10$ . При вторичном нагреве охлажденных в вакууме до комнатной температуры образцов интенсивность этих пиков падает примерно в 3 раза. Последующие прогревы демонстрируют дальнейшее падение интенсивности пиков, однако в несколько меньшей кратности.

Если развакуирование и затем охлаждение образцов после первого прогрева осуществлялось при 623 К, то при последующем цикле ТЭС

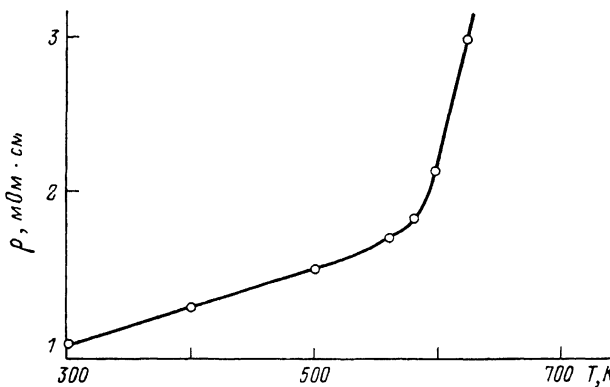


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , измеренная в вакууме  $\sim 10^{-6}$  Тор в интервале температур 300—623 К.

в вакууме пик I исчезал полностью, а интенсивность пика II восстанавливалась до исходной (т. е. наблюдаемой при первом прогреве). Данные, полученные в этих экспериментах, указывают на различное влияние окисления и, следовательно, различную природу пиков I и II.

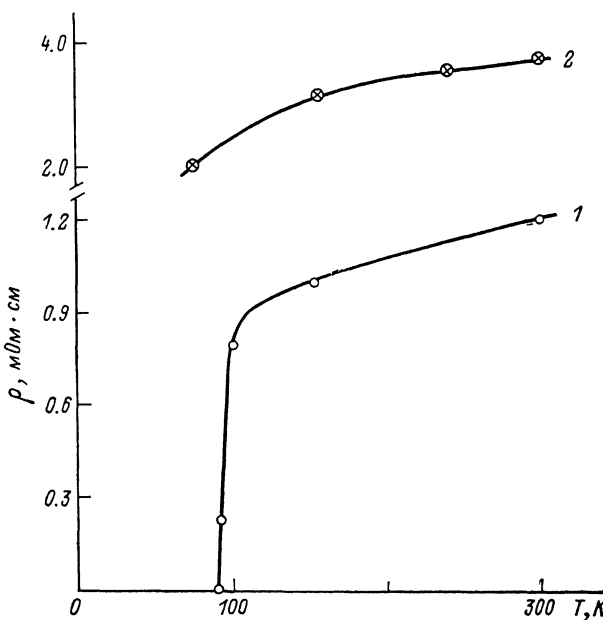


Рис. 4. Низкотемпературная часть температурной зависимости сопротивления керамических образцов.

1 — исходный образец; 2 — после отжига при 623 К.

Измерения температурной зависимости электросопротивления керамик, выполненные в вакууме  $\sim 10^{-6}$  Тор, обнаружили довольно гладкий рост сопротивления в интервале 300—550 К с последующим резким перегибом в области 550—580 К, приводящим к возрастанию сопротивления образцов при 623 К примерно в 3—4 раза по сравнению с исходным при 300 К (рис. 3). Последующее охлаждение в вакууме не приводит к восстановлению исходного сопротивления. Его значение при комнатной температуре остается таким же, как при 623 К, и составляет  $\sim 3.6$  мОм·см.

Вторичный нагрев в вакууме в интервале 300—623 К не приводит к изменению сопротивления образцов, величина которого остается фиксированной и равной  $\sim 4$  мОм·см. После первого прогрева в вакууме до 623 К исходно сверхпроводящие образцы (рис. 4, кривая 1) перестают также переходить в сверхпроводящее состояние при  $T > 77$  К, несмотря на то что в области температур 77—300 К демонстрируют «квазиметаллический» характер температурной зависимости сопротивления (рис. 4, кривая 2).

Для получения более полной информации о состоянии керамик, подвергнутых вакуумному отжигу, исследовались изменения в спектре ЭПР сигнала  $\text{Cu}^{2+}$  (с учетом изменения добротности) путем сравнения формы и интенсивности сигнала до и после вакуумной термообработки при различных температурах. Регистрируемая концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  оказалась существенно меньше истинной, что объясняется сильным диполь-

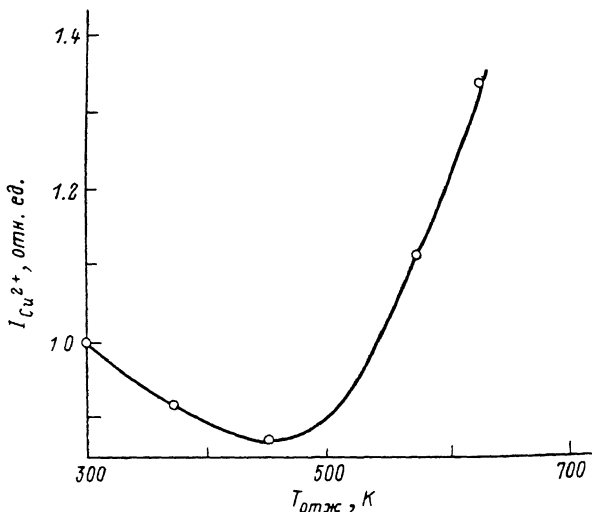


Рис. 5. Изменение интенсивности сигнала ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от температуры отжига образцов в вакууме.

дипольным взаимодействием ионов меди и высокой электропроводностью керамик [9]. Кроме того, форма спектра  $\text{Cu}^{2+}$  в исходных образцах отличается слабо выраженной аксиальностью, поэтому определение точного положения  $G_1$  оказывается невозможным;  $G_1 \sim 2.07$ . Регистрируемая концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в исходном образце была равна  $\sim 10^{16}$  спин/г. После вакуумной термообработки при 473 К интенсивность сигнала  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшается примерно на 13 % (рис. 5). Термообработка при 623 К приводила к значительному росту (на 33 %) интенсивности сигнала  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с исходным. Кроме этого, несколько изменяется форма сигнала, который становится более разрешенным, что, по-видимому, связано с изменениями в кислородном окружении  $\text{Cu}^{2+}$ . Одновременно появилась возможность определения  $G_1 \approx 2.240$ , причем смещения величины  $G_1$  по полю не происходит. Найденные значения  $G_1$  и  $G_2$  соответствуют ионам  $\text{Cu}^{2+}$  в данной керамике [10].

Таким образом, совокупность экспериментальных данных свидетельствует о наличии на возбужденной поверхности керамики 1—2—3 активных центров, которые претерпевают изменения при вакуумном отжиге, связанные, очевидно, с изменением стехиометрического кислородного состава.

## 2. Обсуждение результатов

В таблице приведены значения энергии активации пиков ТЭС, определенные методом термоактивационного анализа [1].

Пик ТСЭ	Эмиссия отрицательных частиц		Эмиссия положительных частиц	
	скол в вакууме	$\gamma$ -облучение, скол на воздухе	скол в вакууме	$\gamma$ -облучение, скол на воздухе
I ( $T_m \approx 420$ К)	$1.0 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.1$
II ( $T_m \approx 580$ К)	$1.6 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$

Близость величин  $E$  для соответствующих пиков положительно и отрицательно заряженных частиц указывает на то, что эмиссией обоих видов частиц управляют одни и те же процессы. В контрольных экспериментах, проведенных на возбужденных сколом таблетках  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ , не наблюдалось эмиссии положительно и отрицательно заряженных частиц в об-

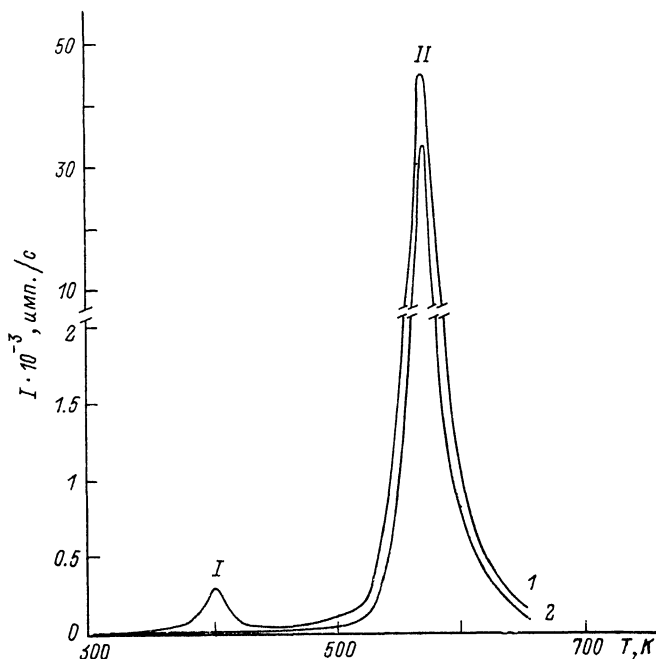


Рис. 6. Спектры ТСЭ положительно заряженной компоненты при  $U_c = -1$  кВ.  $\text{CuO}$  (1),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2).

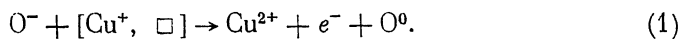
ласти температур, отвечающих максимумам на кривых ТСЭ (рис. 1, 2), за исключением пика при  $T_m \approx 500$  К для  $\text{BaCO}_3$ , соответствующего аналогичному пику выдержанной на воздухе керамики ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , кривая 3). Поэтому активные центры на поверхности керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  нельзя отнести к центрам, образованным как остаточными примесями этих окислов, так и иттрием или барием в приповерхностном слое керамики.

Исследование механически возбужденных таблеток образцов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  приводит, однако, к иным результатам. Спектры ТСЭ отрицательно заряженных частиц для этих веществ при  $U_c = +800$  В в области 300—623 К не содержат максимумов, и их интенсивность близка к фоновой. В спектрах положительных ионов ( $U_c = -1$  кВ) для  $\text{CuO}$  наблюдаются интенсивные пики, совпадающие с температурными максимумами на рис. 2 (рис. 6, кривая 1). Соответствующий спектр ТСЭ образца  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет лишь один высокотемпературный пик при  $T_m \approx 580$  К (рис. 6, кривая 2). Энергии активации пиков имеют значения  $E_I = 1.0 \pm 0.2$  и  $E_{II} = 2.3 \pm 0.2$  эВ, т. е. значительно превосходят аналогичные параметры для

пиков на рис. 2 при таком же способе возбуждения. Соотношение интенсивностей пиков *I* и *II* для  $\text{CuO}$  составляет примерно 1 : 100. Повторный цикл прогрева в вакууме не приводит к падению интенсивности пика *II*, в то время как интенсивность пика *I* значительно падает (практически до фонового уровня). Данные, полученные на образцах  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , дают основание полагать, что положительные ионы, эмиттируемые с поверхности возбужденной керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , являются ионами меди, причем в основном в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ . Это следует из того, что высокотемпературный пик  $\text{Cu}_2\text{O}$  с энергией активации  $E \approx 2.3$  эВ является следствием перехода  $\text{Cu}_2\text{O}$  в  $\text{CuO}$  при отжиге в вакууме выше 500 К [8], а ниже этой температуры не наблюдается эмиссии ионов  $\text{Cu}^+$ . Таким образом, при температурах 420 и 580 К образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  эмиттируют ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , так же как и  $\text{CuO}$ , подвергнутый термическому разложению в вакууме.

Суммируя полученные данные, можно сделать следующие выводы. 1) Соотношение интенсивностей пиков *I* и *II* (рис. 2) 1 : 10, сохраняющееся при многократных циклах термообработки, естественно сопоставить с отношением концентраций  $\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{2+} \approx 1 : 10$  для керамик с содержанием кислорода  $\text{O}_{6.8-6.9}$  [3]. 2) Максимум интенсивности пика *II* соответствует излому на кривой температурной зависимости сопротивления (рис. 3), который обычно связывают с началом десорбции кислорода из объема керамики [11]. 3) Энергия активации десорбции кислорода из керамик 1—2—3 составляет 1.5—1.6 эВ [12], что соответствует энергии активации пиков *II* образцов, возбужденных сколом в вакууме (рис. 1, 2, кривые *I*). В свою очередь это указывает на то, что ТСЭ в этой области управляется десорбцией кислорода. 4) Пик *I* в спектрах ТСЭ как положительно, так и отрицательно заряженных частиц появляется только лишь в результате скола или  $\gamma$ -облучения, в связи с чем его можно связать с образованием поверхностных кислородных вакансий или *F*-центров [8]. 5) В области  $T \approx 500$  К в вакууме, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, происходит исчезновение ионов  $\text{Cu}^+$ , связанное с изменением их валентности [3, 4]. 6) Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  после отжига при 473 К указывает на то, что часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  перешла в диамагнитную форму  $\text{Cu}^{3+}$  (более высокая степень окисления). 7) Увеличение интенсивности сигнала ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  после отжига при 623 К свидетельствует о том, что часть диамагнитных ионов  $\text{Cu}^{3+}$  в свою очередь перешла в парамагнитную форму  $\text{Cu}^{2+}$  при изменении стехиометрии по кислороду, происшедшую при отжиге. 8) Характерным признаком сверхпроводящих возбужденных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  является наличие ТСЭ отрицательно заряженной компоненты, которой не наблюдается как в оксидах меди, так и в образцах керамики, не сверхпроводящих при  $T > 77$  К (отожженных в вакууме при 623 К).

Учет данных, изложенных в п. 1—8, позволяет сделать предварительное заключение о природе пиков *I* и *II* в спектрах ТСЭ (рис. 1, 2) и соответствующих им активных центров. Пик *I*, по нашему мнению, обусловлен распадом поверхностных активных центров ( $\sigma$ -центров [12]), стабилизированных полем упругих напряжений линейных дефектов (дислокаций или двойниковых границ [13]). Такими центрами могут являться комплексы ионов  $\text{Cu}^+$ , расположенных на поверхности в плоскости  $\text{Cu1}$  с прилегающими к ним кислородными вакансиями ( $\square$ ). При нагреве образцов до  $T \approx 400$  К начинается диффузия междоузельных ионов  $\text{O}^-$  к поверхности [11]. Захват  $\text{O}^-$  кислородной вакансией и передача дырки на  $\text{Cu}^+$  приводят к следующему процессу:

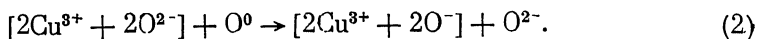


Нарушение зарядового баланса в данной точке поверхности должно приводить в момент ухода электрона из заполненной вакансии к эмиссии иона  $\text{Cu}^{2+}$ , что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2, пик *I*). С другой стороны, часть ионов  $\text{O}^-$ , достигая ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности керамики, может передать им дырку, образуя ионы  $\text{Cu}^{3+}$  по схеме  $[\text{Cu}^{2+}, \text{O}^-] \rightarrow$

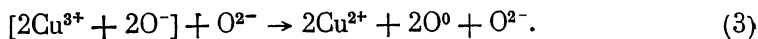
$\rightarrow \text{Cu}^{3+}$ . Этот процесс будет приводить к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  вследствие перехода части поверхностных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в диамагнитную форму  $\text{Cu}^{3+}$  (рис. 5).

Таким образом, диффузия к поверхности сверхпроводника ионов  $\text{O}^-$ , которая начинается значительно раньше, чем диффузия нейтрального кислорода [11, 12], может приводить одновременно к эмиссии электронов и ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , а также к переходу  $\text{Cu}^{2+}$  в форму  $\text{Cu}^{3+}$ .

Дальнейшее повышение температуры образца в вакууме приводит к десорбции нейтрального кислорода, что подтверждается наличием перегиба на температурной зависимости сопротивления керамики (рис. 3). Полагая, что ТСЭ в окрестности  $T_m \approx 580$  К управляется десорбцией нейтрального кислорода (п. 3), а также учитывая, что образцы после отжига при 623 К перестают переходить в сверхпроводящее состояние при  $T > 77$  К и при вторичном прогреве в спектре ТСЭ не наблюдается отрицательно заряженной компоненты (п. 8), можно представить модель поверхностного центра с эффективной температурой распада  $T_m \approx 580$  К. Таким центром, вероятно, является образование типа  $[\text{Cu}^{3+}, \text{O}^{2-}]$  в состоянии  $[\text{Cu}(\text{3d}^8)\text{O}(2p^6)]$  [3, 4], расположенное вблизи стоков точечных дефектов, например в местах выхода дислокаций на поверхность. Диффундирующий из объема образца к стокам на поверхности нейтральный кислород может «катализировать» распад такого центра по следующей схеме:



Поскольку энергия электронного сродства  $\text{O}^- (2p^5)$  составляет  $\sim 1.5$  эВ (что близко к энергии активации пика *II* в спектре ТСЭ), то существует возможность термостимулированной передачи дырок с  $\text{Cu}^{3+}$  на  $\text{O}^-$ , что приводит окончательно к реакции



Нетрудно убедиться, что энергии электронно-дырочной рекомбинации будет в этом случае вполне достаточно для эмиссии в вакуум иона  $\text{O}^{2-}$  (пик *II* в спектре ТСЭ; рис. 1). Нарушение зарядового баланса в локальных точках поверхности влечет за собой также и эмиссию части образованных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (пик *II* в спектре ТСЭ; рис. 2).

Таким образом, как видно из реакции (3), кислород будет «катализировать» процесс распада центров  $[\text{Cu}^{3+}, \text{O}^{2-}]$ , так что наряду с десорбцией нейтрального кислорода (не регистрируемой методом ТСЭ) будет наблюдаться эмиссия ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . В свою очередь распад ионов  $\text{Cu}^{3+}$  влечет за собой увеличение числа ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , что наблюдается экспериментально как увеличение интенсивности сигнала ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  после отжига при 623 К (рис. 5).

При последующих циклах отжига в вакууме до  $T = 623$  К отрицательно заряженные ионы кислорода в решетке отсутствуют, поэтому механизм эмиссии положительных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ничем не отличается от аналогичного процесса, протекающего при термическом разложении  $\text{CuO}$ . Отсутствие в решетке биполяронов  $\text{O}^{2-}$  (локальных дырочных пар [14]) уже после первого цикла прогрева в вакууме до 623 К исключает возможность сверхпроводимости керамики при  $T > 77$  К. Охлаждение образцов в воздушной атмосфере приводит к частичному восстановлению содержания кислорода в решетке керамики, а следовательно, к восстановлению интенсивности пика *II* в спектре ТСЭ до исходной величины и сверхпроводящих свойств.

Таким образом, исследование электрофизических процессов, протекающих в приповерхностных слоях керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при механическом или радиационном возбуждении в температурном интервале 300—623 К, позволило предложить непротиворечивую модель поверхностных активных центров. Такими центрами предположительно являются комплексы ионов  $\text{Cu}^+$ , расположенные на поверхности в плоскости  $\text{Cu}1$



с прилегающими к ним кислородными вакансиями, а также образования типа  $[\text{Cu}^{3+}, \text{O}^{2-}]$ , распадающиеся в присутствии нейтрального кислорода, который диффундирует из объема керамики при высоких температурах.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Головашкин А. И. // УФН. 1987. Т. 152. № 4. С. 553—573.
- [2] Wu M. K., Ashburn J. R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908—910.
- [3] Lenger B., Wilhelm M., Jobst B. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 12. P. 1545—1549.
- [4] Александров А. С., Лебединский Ю. Ю., Протасов Е. А., Чубунова Е. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 180—183.
- [5] Горьков А. П., Копнин Н. Б. // УФН. 1988. Т. 156. № 1. С. 117—134.
- [6] Yamaguchi S., Ferable K. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. A45. N 2. P. 179—181.
- [7] Липсон А. Г., Петров С. В., Кузнецов В. А. и др. // ДАН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1409—1412.
- [8] Липсон А. Г., Кузнецов В. А., Саков Д. М. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1161—1165.
- [9] Брандт Н. В., Мошчалков В. В., Гишпиус А. А. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1210—1214.
- [10] Максимов А. Г., Дмитриев А. В., Золотухин Л. В. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 8. С. 39—44.
- [11] Экзоэлектронная эмиссия / Под ред. Н. И. Кобозева. М., 1962. 306 с.
- [12] Strobel P., Carroni J. J., Marezio M. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 4. P. 513—515.
- [13] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Шпейшман В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 292—294.
- [14] Звездин А. К., Хомский Д. И. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 102—105.

Институт физической химии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1990 г.