

11; 12

© 1991

УМЕНЬШЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА
В МОНОКРИСТАЛЛЕ $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ В ОБЛАСТИ T_C

Н.М. Б л а ш е н к о в, Г.Я. Л а в р е н т ь е в,
В.Н. Ш р е д н и к

Главенствующая роль купратного слоя в явлении ВТСП считается сейчас надежно установленной. Параметры и характеристики этого слоя исследовались различными экспериментальными и теоретическими методами [1]. Многие работы посвящены изучению его характеристик при изменении температуры в области T_C .

Задачей данной работы также было изучение параметров десорбирующихся атомов (или молекул) купратного слоя при изменении температуры от комнатной до T_C . Для решения задачи использовалась методика полевого испарения с масс-спектрометрическим анализатором, позволяющим разрешать ионы с массами $m/e = 31.5$ ($^{63}Cu^{++}$), 32 ($^{16}O_2^+$), 32.5 ($^{65}Cu^{++}$) а.е.м.. Необходимое разрешение ($R \sim 200$) обеспечивалось статическим масс-спектрометром с секторным магнитным полем. В полевого источнике ионов в качестве фокусирующей системы [2] использовалась электронная оптика анализатора энергии [3], которая позволяла обеспечить постоянство оптических характеристик ионного пучка при изменении энергии ионов на входе системы, а также позволяла проводить энергоанализ пучка.

Для контроля остаточных газов был предусмотрен дополнительный источник электронного удара. При настройке полевого источника в качестве эмиттера использовалось вольфрамовое острие. Для работы с материалом ВТСП на вольфрамовое острие, так же как в [4], наклеивался небольшой кусочек монокристалла с острым сколом. Ось „с“ кристалла располагалась в пределах $50-90^\circ$ относительно оптической оси. Клеем служила эпоксидная смола с наполнителем в виде иридиевой пудры. После вскрытий откачка производилась паромасляным, а в рабочем режиме электроразрядным насосами. Давление остаточных газов обычно составляло $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., а в режиме полевого травления [5] острия $2-3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Острие крепилось к вводам, впаянным в джар, который можно было откачивать для образования твердого азота. Температура острия при заливке жидкого азота была 105 К, при его откачке 92 К. Регистрация ионного тока производилась в режиме счета импульсов.

В основном состав остаточных газов в вакууме (по источнику электронного удара) определялся следующими массами: $m/e = 18$ (H_2O^+), $2(H_2^+)$, $28(CO^+, N_2^+, C_2H_4^+)$, $44(CO_2^+)$ а.е.м.

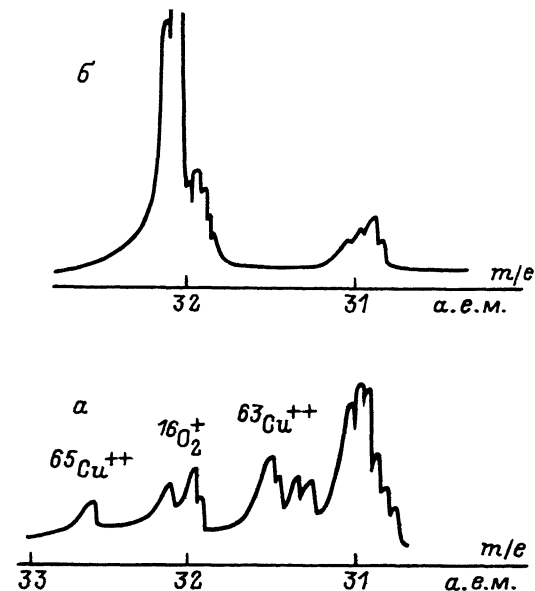


Рис. 1. Часть масс-спектра полевого испарения монокристалла $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ в области масс m/e 30–33. Температура образца: а – комнатная, б – 105 К.

В масс-спектре полевого источника с острием из кристалла ВТСП при $T \sim 300$ К наибольшей была масса $m/e = 19 (H_3O^+)$ – продукт ионно-молекулярной реакции на поверхности. Радиус острия, определенный по величине поля появления иона (\mathcal{E}) воды [6] $m/e = 18$ а.е.м. ($\mathcal{E} \sim 1.1-1.2$ В/Å при ускоряющем напряжении $U_{уск} \sim 7-8$ кВ) составлял $\sim 10^4$ Å. Поскольку в статическом режиме работы у острия достаточно быстро увеличивается радиус, т.е. острие загроушивается, обзорный масс-спектр не записывался. Наше внимание было сосредоточено, как уже упоминалось, в окрестности $m/e = 32$ а.е.м. Пик на $m/e = 32$ а.е.м. появлялся при $U_{уск} \sim 11$ кВ, т.е. $\mathcal{E} \sim 1.5$ В/Å (при определении \mathcal{E} для простоты предполагалось, что материал острия соответствует идеальному металлу). Этих полей, однако, не хватало для десорбции двукратно заряженных ионов меди. Спектр ионов изотопов меди появлялся при повышении давления остаточных газов до $2-3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в режиме „полевого травления“ [5] (рис. 1, а). Наличие ионов меди подтверждало то, что мы наблюдаем масс-спектр материала ВТСП ($SmBa_2Cu_3O_{7-x}$). При охлаждении кристалла до 105 К наблюдалось резкое возрастание интенсивности $m/e = 32$ а.е.м., при этом интенсивность фоновых линий (19, 28, 30, 31)

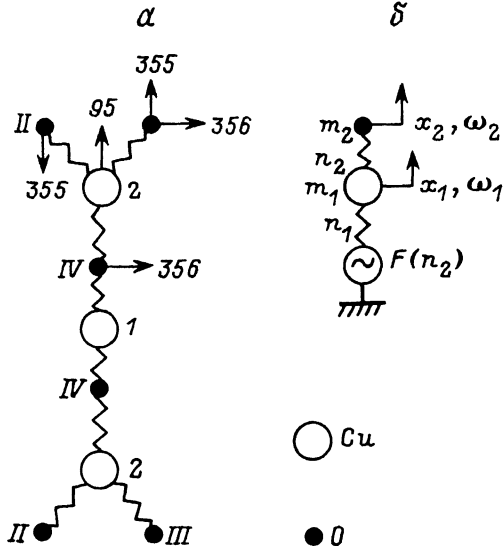


Рис. 2. Схема части ячейки кристалла $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (а) и эквивалентная половине ячейки (от центра тяжести) колебательная система с двумя степенями свободы (б) (пояснение см. в тексте).

понижалась (реже сохранялась) (рис. 1, б). Эффект возрастания интенсивности исследовался при различных давлениях остаточного газа в камере, т.к. интенсивность пика $m/e = 32$ а.е.м. в спектре электронного удара зависела от давления. Эффект сохранялся при всех доступных давлениях. Был проведен также контрольный опыт на вольфрамовом острие, связанный с возможным увеличением $m/e = 32$ а.е.м. (при охлаждении острия) за счет вымораживания фоновых линий (CH_3OH^+ , N_2H_4^+). Опыт дал отрицательный результат. Уменьшение температуры острия от 105 К до T_c (для $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $T_c = 95$ К) не изменяло характер масс-спектра.

Этот результат нельзя рассматривать как неожиданный. О возможности существования возбужденных колебательных состояний кислорода в ВТСП материалах в литературе упоминалось. Наше объяснение опирается на предположение об участии в явлении ВТСП механизма, действующего на основе особенностей резонансного режима систем с двумя степенями свободы. Эту систему мы отождествляем с купратным слоем. На рис. 2 приведена часть ячейки кристалла $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, подобного исследуемому нами, с общепринятыми обозначениями для атомов Cu и O. Рядом приведена эквивалентная схема системы с двумя степенями свободы с действующей на нее периодической силой $F(n)$. Как видно из сравнения, масса m_1 отождествлена с Cu-2, масса m_2 с O-II и O-III. Отношение масс характеризуется неравенством $m_1 > m_2$

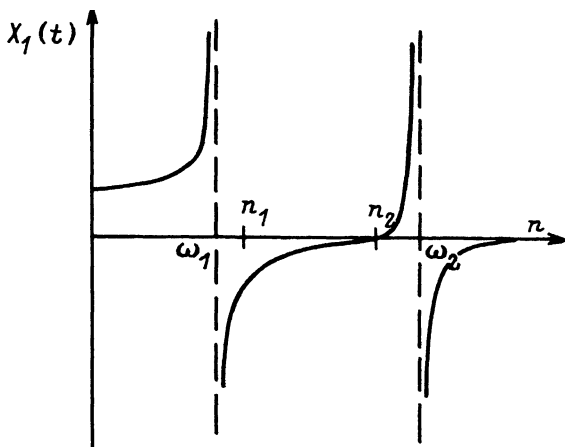


Рис. 3. Зависимость амплитуды колебаний массы m_1 от частоты вынуждающей силы F в системе рис. 2, б.

Такие системы хорошо изучены [7, 8]; они характеризуются двумя парциальными частотами ν_1 и ν_2 и двумя собственными ω_1 , ω_2 . Когда на массу m_1 действует вынуждающая сила с частотой ν_2 (т.е. совпадающей с парциальной частотой массы m_2), амплитуда колебаний тела m_1 становится равной нулю, если в системе отсутствует трение (рис. 3). При малом трении эффект в значительной степени сохраняется.

Рассмотрим соотношения частот нормальных колебаний атомов в кристалле $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. На рис. 2 стрелками представлены смещения атомов [9], а цифры означают частоты колебаний, соответствующих этим смещениям [1]. Как видно, частоте ω_1 эквивалентной схемы соответствуют колебания атомов О-II и О-III с частотами $355-356 \text{ см}^{-1}$, а частоте ω_2 - колебания атома $Cu-2$ с частотой 95 см^{-1} . Эти величины, как упоминалось, характеризуют собственные частоты, но, поскольку они значительно различаются между собой, можно считать их близкими к парциальным частотам ν_1 и ν_2 системы [7]. В этом случае воздействие колебаний атома О-1У на частоте 356 см^{-1} на атом $Cu-2$ можно рассматривать как действие вынуждающей силы на массу m_1 на парциальной частоте массы m_2 . Таким образом, наличие взаимодействия указанных колебаний атомов (О-II, О-III, $Cu-2$ и О-1У) по нашим предположениям приведет к уменьшению амплитуды колебаний атомов $Cu-2$ и увеличению колебаний атомов О-II и О-III. Колебательное возбуждение атомов кислорода и проявится как уменьшение теплоты их десорбции. Влияние температуры образца на установление колебаний сводится к увеличению когерентности собственных колебаний (при понижении температуры)

и, следовательно, к устойчивости резонансных режимов. Поскольку природа механизма имеет квазиклассический характер, эффект проявляется до температуры T_C и при переходе через T_C не меняет своих параметров.

Итак, результатом действия описанного механизма является передача колебательной энергии атома меди атомам кислорода в купратных слоях.

Таким образом, предлагаемый механизм обеспечивает существование такого неравновесного колебательного состояния купратного слоя, когда колебательное состояние атомов $Cu-2$ будут достаточно низкими для возникновения энергетической щели в спектре электронов (или дырок) по механизму БКШ, в то время как общая температура кристалла будет существенно выше, поскольку тепловой обмен с термостатом осуществляется модой колебаний атомов кислорода купратных слоев, как имеющих наиболее высокое колебательное состояние. Образование такой системы может быть связано с кинетическим (неравновесным) фазовым переходом [10], обеспечивающим максимальную скорость отвода тепла в заданной структуре. Интересно отметить, что изотопные эффекты в такой системе могут проявляться слабо, т.е. основным параметром в перераспределении амплитуд в сходных режимах работы системы является отношение $(m_1/m_2)^{1/2}$ [8], слабо меняющееся при изотопном замещении. Исходя из рассмотренной гипотезы, можно предположить, что возбуждение когерентных колебаний атомов меди на частоте купратного кислорода повысит T_C . В заключении авторы с удовольствием благодарят Г.И. Судакову за изготовление острий.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников М.: Мир, 1990. 554 с.
- [2] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 410-412.
- [3] Симпсон Дж. А. // Приборы для научных исследований. 1961. № 12. С. 3-14.
- [4] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Самохвалов А.А., Сюткин Н.Н., Таланцев Е.Ф., Чеботарев Н.М., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. Т. 15. В. 16. 1989. С. 62-67.
- [5] Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. С. 360.
- [6] Вескеу Н.Д. Principles of FI and FDMS. International series in Analytical chemistry. V. 61. 1977. 335 p.
- [7] Стрелков С.П. Введение в теорию колебаний. М.: Наука, 1964. С.

- [8] Л а в р е н т ь е в Г.Я. // Письма в ЖЭТФ. 1969.
Т. 10. С. 495-499.
- [9] L i u R. at all. // Phys. Rev. 1988. V. 37.
7971.
- [10] Х а г е н Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР,
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
29 октября 1991 г.