

УДК 539.124.6.03+62.039.8

© 1991

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

*А. З. Ильясов, А. В. Михайлин, Т. С. Орлова, Б. И. Смирнов,
Р. А. Садыков*

С использованием позитронной диагностики проведены измерения кривых угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов в ВТСП-керамиках $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x} + 1.6\% Ag$ в интервале температур 80—300 К. Установлено, что для обеих керамик наблюдается аномальное поведение f -параметра при температурах вблизи T_c и в области 210—250 К. Показано, что замещение катионов меди катионами серебра в $YBaCuO$ системе понижает уровень Ферми на 1.5 эВ и приводит к увеличению вероятности аннигиляции позитронов с электронами остова.

Многочисленные исследования механизма сверхпроводимости в высокотемпературных сверхпроводниках пока не дали однозначного ответа о природе возникновения сверхпроводящих состояний в этих материалах [1]. В настоящее время исследования механизма ВТСП сконцентрировались на процессах атомных взаимодействий. Поэтому подвключение методов позитронной диагностики для изучения СП-механизма является очень актуальной задачей, ибо все взаимодействия позитронов в веществе происходят на атомном уровне [2] и несут ценную информацию о структуре объектов.

Поведение позитронов в твердых телах экспериментально исследуется путем измерения различных параметров, а именно времени жизни позитронов, доплеровского уширения аннигиляционных линий и угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов. Для ВТСП-материала в большинстве работ использовались первые два метода [2-4].

В настоящей работе измерялось угловое распределение аннигиляционных гамма-квантов в высокотемпературной сверхпроводящей керамике системы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (исходный образец) и в керамике, легированной серебром.¹

1. Экспериментальная методика

Керамические образцы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x} + Ag$ готавливались по стандартной методике спекания. Порошки окислов Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO смешивались в стехиометрическом соотношении 1 : 2 : 3, перемалывались и прессовались в таблетки размером $4 \times 8 \times 8$ мм, которые затем отжигались в кислороде. Для приготовления образцов с добавкой серебра таблетки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ снова перетирались с добавлением в порошок $AgNO_3$. Эта смесь прессовалась в таблетки и отжигалась в кислороде при 930 °С в течение 6 ч. Отжиг проводился дважды с повторным перемалыванием и прессованием. Полученные образцы переходили в сверхпроводящее состояние при 90.8 К (исходный) и при 92.5 К (с добавкой 1.6 % Ag).

¹ Работа доложена на III Международном совещании по химии позитрона и позитрония (16—19 июля 1990 г.), г. Милуоки, США.

Эксперименты проводились в специально созданной криогенной вакуумной камере на установке для измерения кривых угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УКАГ) [5]. Температура образца могла изменяться в диапазоне 80—300 К с любым заданным шагом, а электронная система поддерживала температуру с точностью ± 0.05 К. В качестве источника позитронов использовался радионуклид ^{22}Na активностью 100 мКи. Обработка результатов измерения проводилась с помощью программы «DOLLY», которая позволяет аппроксимировать экспериментальную кривую набором парабол и гауссианов [6].

Поскольку длительное пребывание ВТСП-материалов в вакууме ухудшает их физико-химические свойства из-за высокой диффузии кислорода, в качестве количественной характеристики относительных изменений каналов аннигиляции был выбран f -параметр [7], равный отношению скорости счета в максимуме кривой УКАГ (угол $\theta=0$ мрад) к скорости счета на «хвосте» ($\theta=8$ мрад) кривой. Это позволило наблюдать перераспределение между параболической и гауссовой составляющими кривой УКАГ и снизить временные затраты на измерения при прохождении всего температурного диапазона 80—300 К. Измерения в интервале температур 80—100 К производились с шагом 0.5 К, а в интервале 100—300 К — с шагом 10 К.

Кроме того, в работе при температурах 80 и 300 К были измерены полные кривые УКАГ для образцов разных типов, что позволило получить импульсные распределения центров масс аннигилирующих пар. Дело в том, что α -состояния электронов меди лежат выше β -состояний кислорода на 1 эВ. Энергия этих уровней претерпевает энергетический сдвиг, когда атомы входят в состав соединения: анионные уровни повышаются, а катионные понижаются вследствие переноса заряда и конфигурационного смешивания. Перенос заряда и энергетические сдвиги зависят от разности значений электроотрицательности аниона и катиона. Поэтому замещение одного катиона на другой с более высоким атомным номером должно привести к увеличению плотности электронных состояний.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости f -параметра от температуры для исходной ВТСП-керамики и керамики, легированной серебром, представлены на рис. 1. Видно, что для исходного образца значение f -параметра существенно больше, чем для образца, содержащего серебро. Кроме того, для обоих материалов наблюдается аномальное поведение f -параметра при температурах вблизи T_c (91 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 93 К для $\text{YBa}_2\text{Mu}_3\text{O}_{7-x} + \text{Ag}$) и в высокотемпературной области 240—250 К.

На рис. 2 показаны импульсные распределения центров масс аннигилирующих пар при температуре 80 К для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (а) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{Ag}$ (б). В таблице представлены значения доли фермиевской D_F и гауссовой D_G составляющих кривых УКАГ, а также значения импульса p_F и энергии (E_F) Ферми и ширины Гауссиана σ_G при 80 и 300 К. (Измеряемый в экспериментах угол θ связан с импульсом p простой зависимостью $\theta = p/mc$, где m — масса электрона, c — скорость света).

Параметры кривых УКАГ для различных керамик

Материал	T , К	D_F , эВ	p_F , мрад	E_F , эВ	D_G , %	σ_G	T_c , К
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	300	28 ± 2	8.0 ± 0.2	16.3 ± 0.6	72 ± 3	12.3 ± 0.3	90.8
	80	28 ± 2	8.0 ± 0.2	16.5 ± 0.5	72 ± 3	12.4 ± 0.2	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{Ag}$ (1.6%)	300	23 ± 2	7.6 ± 0.2	14.8 ± 0.5	77 ± 2	12.8 ± 0.2	92.5
	80	21 ± 1	7.6 ± 0.2	14.9 ± 0.6	79 ± 3	12.6 ± 0.3	

Граница фермиевского распределения электронов для исходного образца составляет 16.3 эВ, а для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{Ag}$ — 14.8 эВ. Кривые УКАГ, измеренные в исходном образце и в образце, легированном серебром,

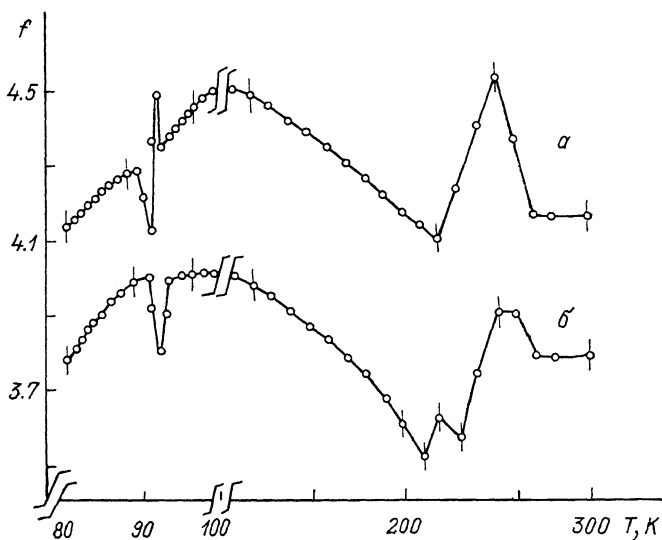


Рис. 1. Зависимость f -параметра от температуры в ВТСП-керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 1.6\% \text{Ag}$ (б).

ром, заметно отличаются между собой вкладами в большие углы. Так, доля гауссовой составляющей для исходного образца равна 72 %, а для образца, легированного серебром, — 79 %. При этом значения параметров аннигиляции при температурах 300 и 80 К практически являются одинаковыми.

Таким образом, введение легирующей добавки серебра в СП-керамику приводит к понижению энергии основного состояния электронов по отношению к исходному в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ примерно на 1.5 эВ. Одновременно значительно увеличивается вклад остовных электронов в гауссову составляющую кривой УКАГ за счет $4d$ -электронов серебра.

Отсутствие различий в кривых угловой корреляции анни-

гиляции

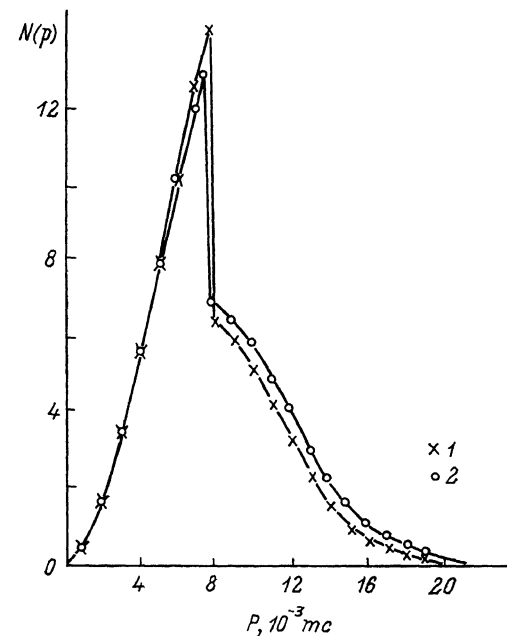


Рис. 2. Импульсные распределения центров масс аннигилирующих пар при температуре 80 К для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (1) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 1.6\% \text{Ag}$ (2).

гиляционных γ -квантов, измеренных при температурах 300 и 80 К (выше и ниже T_c), дает возможность утверждать, что в исследуемых ВТСП-керамиках не наблюдается какой-либо структурный переход. Тогда все изменения, которые претерпевает f -параметр при прохождении всего температурного диапазона, можно отнести к возмущениям и энергетическим

перестройкам кристаллической решетки керамики вследствие переноса заряда и увеличения плотности электронных состояний.

Аномальное поведение f -параметра при температуре 93 К для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{Ag}$ и при 91 К для исходного образца совпадает с началом перехода этих материалов в сверхпроводящее состояние. В то же время значения f -параметра до и после перехода являются одинаковыми. Подобный же эффект, как уже отмечалось, наблюдается и на высокотемпературной части кривых $f(T)$. Так, для исходного материала можно выделить область температур 220—240 К, а для керамики, легированной серебром, — область температур 210—250 К, где наблюдаются максимальные и минимальные значения f -параметра.

Таким образом, если идти по аналогии отождествления изменения f -параметра при температуре T_c с переходом в сверхпроводящее состояние, то аномальное поведение f -параметра в высокотемпературной области также можно отнести к частичному переходу отдельных областей ВТСП-материала в сверхпроводящее состояние или к возникновению неустойчивого сверхпроводящего состояния, т. е. к существованию двух сверхпроводящих фаз.

Наши результаты, полученные методом УКАГ, сопоставлялись с данными по измерению скоростей малых неупругих деформаций $\dot{\epsilon}$ при постоянном механическом напряжении и данными по декременту ультразвуковых колебаний δ для подобных ВТСП-керамик в диапазоне температур 77—300 К [8, 9]. Как оказалось, наблюдается корреляция в поведении зависимостей $\dot{\epsilon}(T)$, $\delta(T)$ и $f(T)$, а именно на кривых $\dot{\epsilon}(T)$ и $\delta(T)$ видны особенности (появление пиков) при температурах вблизи T_c и в области 220—250 К. Пик в районе 250 К, где наблюдался также скачок диэлектрической постоянной [10] и параметра решетки b [11], часто связывается с возможным присутствием нестабильной фазы со сверхпроводящим переходом при более высокой критической температуре. В некоторых работах, например [12], такой переход наблюдался экспериментально.

Считая, что позитрон в основном аннигилирует в местах повышенной электронной плотности кристалла по аналогии с механизмом аннигиляции в оксидных материалах [3], можно предположить, что локализация позитронов происходит на анионах в слоях и цепочках, состоящих из $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Ag}$.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение, что аномальное поведение f -параметра при T_c , а также в высокотемпературной области указывает на наличие двух сверхпроводящих фаз в исследуемых керамиках. Замещение катионов меди катионами серебра в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ понижает уровень Ферми на 1.5 эВ и приводит к увеличению вероятности аннигиляции позитронов с электронами остова.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Высокотемпературные сверхпроводники // Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. М.: Мир, 1988. 400 с.
- [2] Manuel A. A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. SA107—SA117.
- [3] Wang S. J., Li X. H., Chen Y. L., Li S. Q., Fong G. H., Wang Z., Chen A., Li B. R. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 114. N 1. P. 273—276.
- [4] Ishibashi S., Suenaga K., Yamamoto R., Doyama M., Matsumoto T. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. N 15. P. 3691—3696.
- [5] Арифов П. У., Ильясов А. З., Михайлин А. В. // Сб. «Квантовые свойства атомов и ионов и аннигиляция позитронов». Ташкент: ФАН, 1975. С. 243—254.
- [6] Арифов П. У., Шевелев С. В. // Сб. «Методы позитронной диагностики и расшифровки спектров аннигиляции позитронов». Ташкент: ФАН, С. 214—238.
- [7] Дехтяр И. Я., Адонкин В. Г., Рустамов Ш. А., Дехтяр М. И., Седов Ю. А. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. № 2. С. 292—296.
- [8] Песчанская Н. Н., Смирнов Б. И., Степанов Ю. П., Шпейман В. В., Якушев П. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 271—273.
- [9] Буренков Ю. А., Иванов В. И., Лебедев А. Б., Баскин Б. Л., Кардашев Б. К., Никаноров С. П., Степанов Ю. П., Флейшер В. Г., Варгохин В. Н., Дацко О. И., Резников А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3188—3192.

- [10] Cheng Xiaohua, Sun Linhai, Wang Yening, Shen Huimin, Yu Zheng // Mod. Phys. Lett. B. 1988. V. 2. N 5. P. 737—742.
- [11] Testarai L. R., Moulton W. G., Mathias H., Ng H. K., Rey C. M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 4. P. 2324—2325.
- [12] Chen J. T., Qian L.-X., Wang L.-Q., Wenger L. E., Logothetis E. M. // Mod. Phys. Lett. B. 1989. V. 3. N 16. P. 1197—1206.

Институт электроники
им. У. А. Арифова
Ташкент

Поступило в Редакцию
27 мая 1991 г.
