

УДК 537.312.62

©1993

## КОРРЕЛЯЦИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ $YBa_2Cu_3O_7$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МАЛЫМИ ФЛЮЕНСАМИ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ

*В.Т.Адонкин, Б.В.Алексеевко, А.П.Галушка, П.П.Горбик, Б.М.Горелов,  
В.В.Дякин, В.М.Огенько, В.С.Мельников, Н.Д.Пшенцова*

При облучении высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_7$  флюенсами быстрых нейтронов  $3 \cdot 10^{13} - 1.7 \cdot 10^{18} \text{ м}^2$  обнаружена корреляция между повышением температуры сверхпроводящего перехода и уменьшением параметра  $c$  кристаллической решетки. При этом поведение  $T_c$  и  $c$  не зависит от степени разупорядочения цепочек  $Cu1-O1$ . Корреляция связывается с перераспределением электронной плотности между плоскостями  $Cu2-O$  и цепочками  $Cu1-O1$  при изменении длины связи  $Cu2-O4-Cu1$ .

Облучение высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) состава  $YBa_2Cu_3O_7$  быстрыми нейтронами флюенсами  $\Phi > 10^{21} \text{ м}^{-2}$  приводит к понижению температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Понижение  $T_c$  связывалось с эффектами локализации или отклонения стехиометрии по кислороду в проводящих плоскостях и цепочках под действием облучения [1-6]. Возможен обратный эффект облучения на кристаллическую решетку — совершенствование решетки. Совершенствование решетки связано с уменьшением количества собственных дефектов в результате рекомбинации междоузельных атомов и вакансий в узлах кристаллической решетки. Это явление известно как эффект малых доз [7,8].

Эффект, по-видимому, обусловлен стимулированной кулоновскими и упругими полями радиационных и собственных дефектов, диффузией междоузельных дефектов к вакансиям кристаллической решетки и их рекомбинацией. Естественно предположить, что аналогичный эффект реализуется в ВТСП. При этом по мере совершенствования кристаллической решетки и подавления эффектов локализации или нарушения стехиометрии по кислороду в связях  $Cu-O$  возможно повышение  $T_c$ .

Эффект реализуется при малых флюенсах, когда концентрация радиационных дефектов не превышает собственную. Из равенства концентраций собственных и радиационных дефектов можно оценить интервал области малых флюенсов. Концентрацию собственных дефектов в образцах  $YBa_2Cu_3O_7$  определим из измерений временных спектров аннигиляции позитронов [9]. Спектры характеризуются двумя компонентами  $\tau_1 = 162 \pm 6$  и  $\tau_2 = 301 \pm 15$  пс. Компонента  $\tau_2$  связана с концентрацией дефектов, которыми являются преимущественно вакансии меди  $Cu1$

и бария [10,11]. По величине  $\tau_2$ , согласно [12], определим концентрацию дефектов. Она составляет  $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Предполагая, что энергия образования междоузельного атома любой подрешетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \sim 25 \text{ эВ}$ , получим, что нейтроны со средней энергией  $\sim 2 \text{ МэВ}$ , сечением столкновения  $2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^{-2}$  [13] образуют равную концентрацию радиационных дефектов при флюенсе  $\sim 10^{17} \text{ м}^{-2}$  (максимальное количество смещенных атомов, приходящихся на один нейтрон,  $\sim 10^{-3}$ ). Следовательно, нижний предел интервала малых флюенсов меньше  $10^{17} \text{ м}^{-2}$ , а верхний не превышает  $10^{21} \text{ м}^{-2}$ .

Целью настоящей работы было исследование влияния облучения малыми флюенсами быстрых нейтронов  $3 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  на температуру сверхпроводящего перехода и кристаллическую решетку ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

## 1. Методика и техника эксперимента

Облучение осуществлялось быстрыми нейтронами с энергией 0.1–13 МэВ при температуре 340 К. Интенсивность пучка нейтронов  $1.5 \times 10^{12} \text{ н/с} \cdot \text{м}^2$ . Величина флюенса регулировалась выбором времени облучения. Медленные нейтроны отсекались кадмиевым фильтром толщиной 0.8 мм. Каждый образец облучался однократно.

Исследовались керамические образцы, приготовленные методом твердофазного синтеза. Керамика готовилась в виде шайб и имела состав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с изменением  $\delta$  в шайбе от 0 до 0.07.

Образцы вырезались из шайб в виде параллелепипедов с размерами  $4 \times 1 \times 0.5 \text{ мм}$ . Контакты наносились вжиганием серебряной пасты при  $T \sim 250^\circ\text{C}$  в течение 1 мин до облучения образцов. Сопrotивление измерялось четырехконтактным методом на постоянном токе. Величина тока варьировалась от 0.5 до 5 мА и не влияла на  $T_c$ . Температура  $T_c$  определялась по середине сверхпроводящего перехода образца.

Облучению каждой дозой подвергалось по пять образцов, приготовленных из одной шайбы. Количество шайб 8 штук. Общее количество образцов, облучавшихся одной дозой, 40 штук. Для каждого пяти образцов определялась средняя температура  $\bar{T}_c$  до и после облучения. Разность этих температур  $\Delta T_c$  усреднялась по количеству шайб  $\Delta \bar{T}_c$ .

Рентгеноструктурные измерения выполнены на дифрактометре «Дрон-3». Измерялись параметры кристаллической решетки  $a, b, c, \delta$  и параметр порядка, описывающий степень упорядочения цепочек  $\text{Cu}1 - \text{O}$ ,  $\eta = C(\text{O}1) - C(\text{O}5)/C(\text{O}1) + C(\text{O}5)$ , где  $C(\text{O}1)$  и  $C(\text{O}5)$  — концентрация кислорода в позициях O1 и O5. Методика измерений описана в [14,15]. Рентгеноструктурные измерения после облучения проведены на образцах, приготовленных из одной шайбы.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

До облучения величины  $\bar{T}_c$  образцов, приготовленных из разных шайб, составляли 88.6–91 К. Минимальная величина флюенса составляла  $3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ . При этом флюенсе изменения  $T_c$  не наблюдалось. С ростом величины флюенса  $T_c$  увеличивается, достигая максимума при

Рис. 1. Зависимость изменений температуры перехода от флюенса сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .  
 На вставке — температурные зависимости сопротивления  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  до (1) и после (2) облучения флюенсом  $1.05 \cdot 10^8 \text{ м}^{-2}$ .

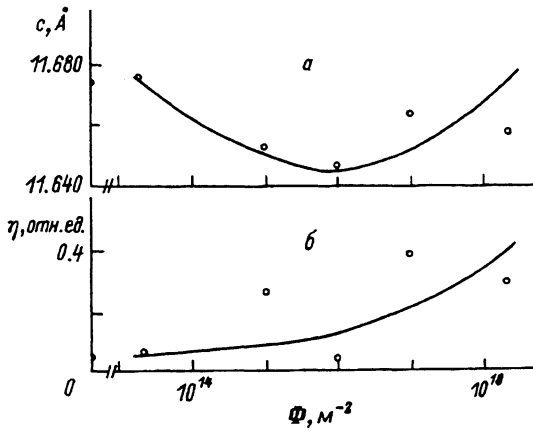
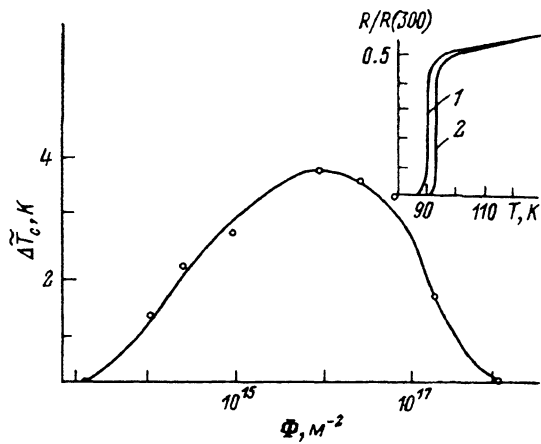


Рис. 2. Зависимости параметра  $c$  (а) и параметра порядка (б) от флюенса.

$\Phi = 1.05 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$  (рис. 1). Увеличение  $T_c$  составляло в среднем  $\sim 3.9 \text{ К}$ , причем для некоторых образцов увеличение  $T_c$  достигало  $\sim 4.1 \text{ К}$ . При дальнейшем росте  $\Phi$  величина  $\Delta T_c$  уменьшается и при  $\Phi > 1.05 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  повышения  $T_c$  не наблюдалось.

Параметры решетки  $a = 3.821 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  и  $b = 3.889 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  не изменяются при облучении, тогда как параметр  $c$  значительно зависит от величины флюенса и его значение антикоррелирует с величиной  $\Delta T_c$  (рис. 2,а). Так, минимум  $c$  соответствует флюенсу, при котором наблюдается максимум  $T_c$ .

Значения параметра порядка исходных и облученных образцов представлены на рис. 2,б. В исходных образцах заполнение кислородом позиций O1 и O5 приблизительно одинаковое. После облучения заполнение позиций O1 и O5 изменяется случайным образом, хотя заметна тенденция к увеличению заполнения позиции O1 с ростом флюенса. Существенно, что корреляции между поведением  $\eta$  и дозовыми зависимостями  $T_c$  и  $c$  не наблюдается.

Таким образом, в интервале флюенсов  $10^{14} - 10^{18} \text{ м}^{-2}$  наблюдается увеличение  $T_c$ , которое коррелирует с уменьшением  $c$  — параметра кристаллической решетки.

Параметры решетки и  $T_c$   $YBa_2Cu_3O_7$  после  $\gamma$ -облучения

$\eta$	$T_c \pm 0.1$ , К	$c$ , Å	Доза, кГр ( $T_{обл}$ )
0.93	90.3	11.685	0
0.80	90.3	11.680	250 (300)
0.78	90.3	11.684	8 (300)
0.60	90.3	11.680	100 (77)
0.55	90.3	11.684	8 (77)

Поведение  $T_c$  не зависит от степени упорядочения цепочек Cu1-O в интервале изменения  $\eta$  0.05–0.39. Поскольку параметр  $c$  также изменяется, исследуем зависимость  $T_c(\eta)$  при постоянном  $c$ . Для этого создавалось разупорядочение цепочек Cu1-O облучением образцов  $YBa_2Cu_3O_7$  малыми дозами  $\gamma$ -квантов со средней энергией 1.22 МэВ при температурах  $T_{обл} = 300$  и 77 К [11]. Для измерений  $T_c$  отбирались образцы с незначительными изменениями  $c$  после облучения. Условия эксперимента и результаты измерений  $T_c$  и  $\eta$  представлены в таблице. Из этой таблицы видно, что температура сверхпроводящего перехода  $YBa_2Cu_3O_7$  не зависит от степени упорядочения цепочек Cu1-O. Следовательно, эффект увеличения  $T_c$  обусловлен уменьшением параметра  $c$  кристаллической решетки и связанными с ним процессами в плоскостях Cu2-O. Поскольку внутреннее разупорядочение не влияет на  $T_c$ , то поведение  $T_c$ , по-видимому, связано с изменением в энергетическом спектре носителей.

Можно выделить три возможных процесса воздействия на энергетический спектр носителей в плоскостях Cu2-O при уменьшении параметра  $c$ , а именно: рекомбинация вакансий O2 и O3 с междоузельными атомами кислорода, частичное перекрытие  $d_{z^2}$  орбиталей Cu2 соседних плоскостей, увеличение перекрытия  $d_z^2$  и Cu1 с  $p_z$  орбиталями O4.

Рекомбинация вакансий и междоузельных атомов кислорода в кислородной подрешетке, с одной стороны, уменьшает параметр  $c$  вследствие усиления кулоновского притяжения между ионами металлов и кислорода в решетке сверхпроводника, а с другой стороны, подавляет возможное влияние на  $T_c$  эффектов локализации и отклонения стехиометрии по кислороду в плоскостях Cu2-O. Концентрация рекомбинированных дефектов кислорода не более  $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$ , что соответствует одному атому кислорода на 100–1000 Å. Влияние такой концентрации на степень заполнения энергетической зоны и длину когерентности — параметры, которые при фоновых и нефоновых механизмах высокотемпературной сверхпроводимости определяют температуру перехода [16] и составляют соответственно  $10^{27} \text{ м}^{-3}$  и 20–30 Å [17], — вероятно, мало. Поэтому первый процесс может привести к уменьшению  $c$ , однако его влияние на  $T_c$  маловероятно.

Второй процесс может усилить обмен электронами между эквивалентными плоскостями Cu2-O и изменить топологию энергетических поверхностей, однако привести к перераспределению электронной плотности в зонах, образованных орбиталями  $d_{x^2-y^2}$  (Cu2) и  $p_x$ (O2),  $p_y$ (O3), или изменить длину когерентности, по-видимому, не может.

Наиболее вероятной причиной изменения энергетического спектра электронов в плоскостях Cu2-O является третий процесс. По мере сокра-

щения связи  $\text{Cu}2\text{-O}4\text{-Cu}1$  усиливается обмен электронами между плоскостями  $\text{Cu}2\text{-O}$  и цепочками  $\text{Cu}1\text{-O}$ . При этом из-за неэквивалентности энергетических зон и разной плотности электронов обмен приводит к перераспределению электронной плотности между зонами плоскостей и цепочек. Изменение электронной плотности в плоскостях  $\text{Cu}2\text{-O}$  индуцирует смещения  $T_c$ .

Таким образом, в области малых флюенсов быстрых нейтронов в кристаллической решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  наблюдается антикорреляция параметра  $c$  и температуры сверхпроводящего перехода. При этом поведение  $T_c$  обусловлено, по-видимому, перераспределением электронной плотности между плоскостями  $\text{Cu}2\text{-O}$  и цепочками  $\text{Cu}1\text{-O}$ .

### Список литературы

- [1] Давыдов С.А., Воронин В.И., Карьин А.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 2. С. 193-197.
- [2] Aleksashin V.A., Davydov S.A., Kar'yn A.T. et al. // Physica C. 1988. V. 153. N 1. P. 211-215.
- [3] Atohe K., Yoshida H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7194-7199.
- [4] Воронин В.И., Давыдов С.А., Карьин А.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 165-169.
- [5] Воронин В.И., Бергер И.Ф., Гощицкий В.Н. и др. // Тез. докл. I Всес. совещ. по ВТСП. Харьков, 1988. Ч. II. С. 161.
- [6] Воронин В.И., Гощицкий В.Н., Давыдов С.А. и др. // Там же. С. 111.
- [7] Пека Г.П., Токалин О.А. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1988. В 14. С. 1-29.
- [8] Галушка А.П., Богданюк Н.С., Давыдюк Г.Е. // Изв. вузов. Физика. 1982. Т. 25. № 3. С. 126-130.
- [9] Corbel C., Berned P., Pascard H. et al. // Appl. Phys. A. 1989. V 48. N 2. P 335-342.
- [10] Aravin L.B., Bobolev A.F., Gustov V.V. et al. // Progress in high temperature superconductivity. World scientific. 1989. V 21. P. 385-389.
- [11] Adonkin V.T., Dyakin V.V., Gorelov B.M. et al. // Mat. Sci. Forum ICPA-9. 1992. V. 105-110. P. 879-884.
- [12] Татур А.О. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 10. С. 3060-3065.
- [13] Garber P.J., Kinsly R.R. Neutron cross section. Brookhaven National Laboratory Associated Universities, 1976. V. 11. curves.
- [14] Bar'yakhtar V.G., Zalko-Titarenko A.V., Melnikov V.S. et al. // Int. J. of Mod. Phys. 1989. V. 1. N. 5. P. 1259-1265.
- [15] Кислый П.С., Прихна Т.А., Моциль В.Е. и др. // Тез. докл. I Всес. совещ. по ВТСП. Харьков, 1988. Ч. II. С. 124.
- [16] Давыдов А.С. Высокотемпературная сверхпроводимость. Киев: Наукова Думка, 1990. 173 с.
- [17] Горьков Л.П., Копнин Н.Б. // УФЖ. 1988. Т. 156. № 1. С. 115-137.

Институт химии поверхности АН Украины  
Киев  
Институт геофизики минералов АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
21 октября 1992 г.