

УДК 539.373; 548.03; 535.36

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПОДПОРОГОВЫХ ЭНЕРГИЙ НА СВЧ-ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ БЕЗМЕДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $Ba_{1-x}K_xBiO_3$

Т. Кярнер, С. А. Долгов, Э. Фельдбах,  
Ф. А. Савихин, И. Мерилоо

При облучении безмедного сверхпроводника  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  рентгеновской радиацией (30 кэВ) или электронами (6 кэВ) обнаружены изменения нерезонансного микроволнового поглощения и спектров катодоллюминесценции, которые могут быть связаны с образованием при распаде электронных возбуждений кислородных вакансий и люминесцирующих молекул  $O_2$ . Новым методом определена ширина заполненной электронами валентной  $O2p$ -зоны, которая для  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  почти такая же, как и для  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  (7 эВ).

1. В настоящее время известно несколько сотен публикаций о создании радиационных дефектов в оксидных ВТСП на основе купратов  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ ,  $Ba_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  при воздействии электронов, протонов, ионов с энергиями, превышающими пороговую (для электронов — 120 кэВ) для ударного смещения кислорода из узлов кристаллической решетки в междоузлия. Нами показано, что облучение купратных ВТСП электронами или фотонами подпороговых энергий также приводит к дефектообразованию [1–3], однако малая эффективность распада электронных возбуждений с рождением дефектов Френкеля требует в этом случае использования для обнаружения радиационных дефектов высокочувствительных методик, в частности люминесцентных или основанных на измерении нерезонансного СВЧ-поглощения [1–3].

Радиационные дефекты в купратных ВТСП обычно относят либо к созданию кислородных вакансий, либо к преобразованию медной подрешетки. В последнее время были разработаны оксидные ВТСП типа  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  с  $T_c = 25 \div 30$  К, радиационное дефектообразование в которых пока не изучено [4, 5]. Мы предприняли попытку изучить подпороговое дефектообразование в этих безмедных сверхпроводниках с целью исключить из необходимости рассмотрения «медные эффекты» и выявить дефектообразование под действием электронов 6 кэВ и рентгеновской радиации 20–50 кэВ преимущественно в кислородной подрешетке микрорекристаллов  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ .

2. В кристаллах  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  ионы  $Ba^{2+}$  и замещающие их ионы  $K^+$  расположены в центре куба, ионы  $Bi^{4+}$  — в вершинах куба, ионы кислорода занимают позиции на середине ребер куба [6]. При синтезе безмедного ВТСП мы, как и в [5, 7], исходили из формулы  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ , причем калий во всех случаях вводился в небольшом избытке. Исходными веществами служили  $CaCO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $Bi_2O_3$ . После растирания и перемешивания шихта прокаливалась 20 ч при 700 °С в атмосфере аргона. После растирания порошок прокаливался повторно в прежних условиях 30 ч. Затем под давлением  $5 \cdot 10^7$  г/см<sup>2</sup> готовились таблетки, окончательная обработка которых производилась при 500 °С в атмосфере кислорода. Был проведен рентгеноструктурный анализ исследованного образца  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  на дифрактометре ДРОН-1 с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения. Рассчитанное для

данного образца межплоскостное расстояние  $a$  (4.289 Å) хорошо совпадает с данными работы [7] и соответствует сверхпроводящей фазе.

3. Нерезонансное низкополюевое СВЧ-поглощение регистрировалось ЭПР-спектрометром ERS-231, работающим при 9.2 ГГц, с проточным гелиевым криостатом ESR 90А фирмы «Оксфорд Инструментс» (3.8—300 К) и добавочными катушками Гельмгольца (подробнее см. [8]). Развертка магнитного поля была в пределах  $-100 \div +100$  Э. Объект находился в заполненной гелием кварцевой трубке, и его температура контролировалась термпарой. Охлаждение объекта производилось в нулевом магнитном поле.

Для облучения объекта была использована рентгеновская установка УРС-50 с вольфрамовым антикатодом. Доза облучения порядка  $10^4$  Гр, температура облучения комнатная.

Низкополюевое СВЧ-поглощение является чувствительным индикатором сверхпроводящего состояния. В случае немагнитного  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  можно регистрировать поглощение, составляющее  $10^{-6}$  от максимального. На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости интенсивности регистрируемого ЭПР-спектрометром сигнала первой производной СВЧ-поглощения  $I$  и величины его гистерезиса  $S$  в полулогарифмическом масштабе. В качестве меры гистерезиса на рис. 1, а использована площадь гистерезисной петли  $S$ , а на рис. 1, б, в использовано отношение площади гистерезисной петли к интенсивности СВЧ-поглощения — величина, пропорциональная захваченному в сверхпроводнике магнитному полю [9]. Видно, что сверхпроводящее состояние возникает при 28 К.

Для исследования влияния низкоэнергетических электронов на сверхпроводимость  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  были измерены  $I(T)$  и  $S(T)$  до и после  $X$ -облучения. Возникающие при  $X$ -облучении комптоновские электроны имеют энергию, которая много меньше энергии ударного смещения атомов в  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ . Результаты измерения приведены соответственно на рис. 1, б и в. Видно, что  $X$ -облучение привело к уменьшению интенсивности  $I$ , росту гистерезиса  $S/I$  и расширению пика  $I(T)$ .  $T_c$  и положение максимума на кривой  $I(T)$  при облучении не изменились.

Наблюдаемые изменения  $I(T)$  и  $S/I(T)$  свидетельствуют о значительных структурных изменениях  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  под действием  $X$ -облучения. В рамках модели гранулированного сверхпроводника II рода в первом приближении интенсивность СВЧ поглощения  $I \approx i$ , где  $i$  — величина джозефсонского тока,

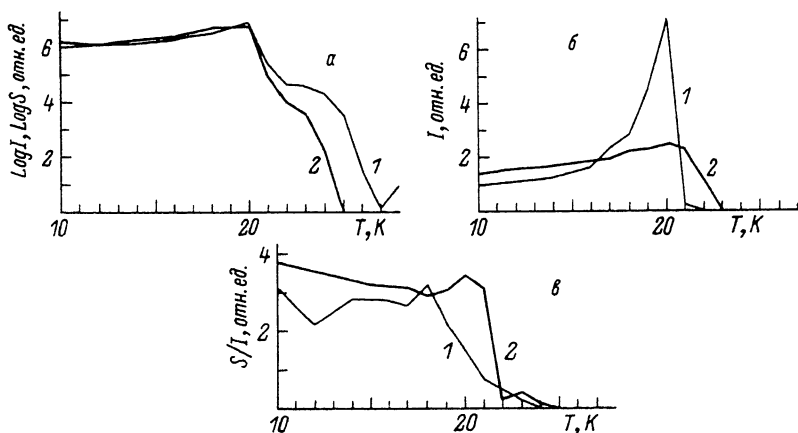


Рис. 1. а) Зависимость интенсивности низкополюевого СВЧ-поглощения ( $I$ ) и площади его гистерезиса (2) от температуры. б) Температурная зависимость интенсивности СВЧ-поглощения до (1) и после (2)  $X$ -облучения. в) Температурная зависимость захваченного в сверхпроводнике магнитного поля до (1) и после (2)  $X$ -облучения.

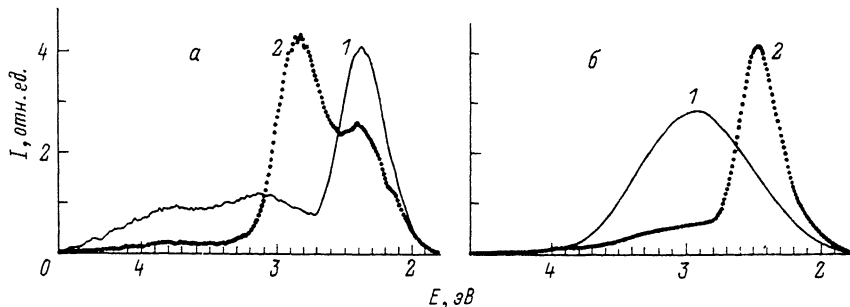


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции при 10 К до (1) и после (2) облучения электронами 6 кэВ.

$a - \text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ ,  $b - \text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

усредненная по всем образованным сверхпроводящими гранулами токовым петлям [9]. Величина  $i$  определяется свойствами джозефсонского контакта между сверхпроводящими гранулами. Величина  $S/I$  является мерой захваченного в образце магнитного поля и определяется природой и числом центров пиннинга. Понижение  $I$  показывает, что при облучении меняются параметры межгранульных джозефсонских переходов в результате образования на контактах радиационных дефектов. С другой стороны, наблюдаемый нами рост числа центров пиннинга вряд ли происходил в результате создания дефектов в нерегулярных участках кристалла. При  $X$ -облучении  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  в нем образуются дефекты как в регулярных, так и в нерегулярных участках (слабых связях) кристалла. Процесс этот из-за малой энергии рентгеновских квантов не может быть приписан ударному дефектообразованию. Малая плотность облучения исключает также локальный термический нагрев объекта. По-видимому, осуществляется механизм дефектообразования при безызлучательном распаде электронных возбуждений, хорошо известный для широкощелевых ионных кристаллов [10].

Измерение низкополевого СВЧ-поглощения не дает ответа на то, какие дефекты образуются. Однако, учитывая вышеотмеченную вероятную аналогию с процессами дефектообразования в ионных диэлектриках, можно предполагать, что в регулярных участках кристалла образуются кислородные вакансии и междоузельные атомы кислорода. Как показано в [11], в  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  концентрация кислородных вакансий порядка  $10^{13}-10^{14} \text{ см}^{-3}$  может полностью объяснить все главные эффекты, связанные с пиннингом. Для получения дополнительной информации о радиационных дефектах в безмедном ВТСП мы осуществили описываемые ниже оптические эксперименты.

4. Эксперименты по исследованию воздействию облучения электронами подпороговых энергий (6 кэВ) на люминесценцию ВТСП проводились на установке, подробно описанной в [12]. Спектры катодолуминесценции измеряли при возбуждении электронным пучком  $1-5 \text{ мкА/мм}^{-2}$ ; 6 кэВ. Облучение с целью создания дефектов производилось при плотностях тока, на 2 порядка превышающих измерительный режим. Как измерение, так и облучение производилось при гелиевых температурах. Спектры регистрировались через двойной монохроматор ДМР-4 фотоумножителем ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Данные накапливались и обрабатывались на персональном компьютере.

На рис. 2,  $a$  приведены измеренные при 10 К спектры катодолуминесценции  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  до и после дополнительного облучения электронами 6 кэВ. Низкотемпературное облучение приводит к резкому возрастанию полосы излучения с максимумом 2.85 эВ, которая, вероятнее всего (см. [13]), соответствует люминесцирующим молекулам  $\text{O}_2$ , для которых в матрице криокристалла  $\text{Ag}$  хорошо изучены оптические характеристики полосы люминесценции (положение,

колебательная структура, время затухания). В [14] исследована аналогичная полоса в иттриевых сверхпроводниках и предложена модель центра свечения, по которой светит квазимолекула кислорода в кристаллической решетке сверхпроводника.

Для сравнения на рис. 2, б мы приводим спектры катодолюминесценции купратных ВТСП  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ , измеренные до и после облучения при 10 К электронами энергии 6 кэВ. В этом случае облучение вызывает резкое усиление свечения 2.45 эВ, которое в [2] интерпретировано как появление при облучении двухкоординированных ионов  $Cu^+$  в результате возникновения кислородных вакансий около ионов  $Cu^{2+}$  (1) и устойчивого захвата после этого электронов этими ионами.

Появление в облученных  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  люминесцирующих молекул  $O_2$  можно интерпретировать как результат распада создаваемых электронами электронных возбуждений (например, возбужденных состояний кислорода  $2s2p$ ), при безызлучательном распаде которых (например, при переходах  $2s2p \rightarrow 2s^2$ ) выделяется энергия 15—20 эВ, вполне достаточная для выброса кислорода из узлов в междоузлия с последующим объединением двух атомов кислорода в молекулу  $O_2$ .

5. Представляло большой интерес сравнить для купратного и безмедного ВТСП  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  и  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  коротковолновые части внутризонной люминесценции, связанной с излучательными переходами электронов между уровнями почти заполненной электронами валентной зоны [1, 2, 15, 17]. Для кристаллов  $BeO$  край таких переходов лежит при 8.5 эВ, для  $MgO$  — при 6.5 эВ, а для купратных ВТСП — в области 6.7—7.0 эВ [16]. Спектры короткоживущего свечения измерены на установке, подробно описанной в [15, 17] и состоящей из источника электронных импульсов ГИН-600 (энергия электронов 200—450 кэВ, длительность импульса 3—15 нс, ток в импульсе 10—100 А/см<sup>2</sup>), монохроматоров ВМР-2 и ДМР-4 и регистрирующей аппаратуры.

На рис. 3 представлены результаты измерений при 300 К короткоживущих компонентов свечения с  $\tau$  короче 2 нс при облучении импульсами электронов с энергией 300 кэВ и длительностью 3 нс. Из приведенных данных видно, что короткоживущее широкополосное свечение  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  простирается вплоть до 7 эВ. По своим характеристикам оно аналогично свечению  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  (рис. 3). В  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  валентная зона является сложной и соответствует состояниям  $O2p$  и  $Cu3d$ . В безмедном  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  валентная зона в основном может соответствовать состояниям  $O2p$ . Близость коротковолновых краев внутризонной люминесценции купратного и безмедного ВТСП свидетельствует, по нашему мнению, что примыкающая к уровню Ферми часть заполненных электронами уровней в основном формируется из состояний кислорода  $O2p$ . Смешанные состояния  $O2p$ ,  $Cu3d$  соответствуют, вероятно, областям спектра внутризонной люминесценции 3—5 эВ, где характеристики купратного и безмедного образцов существенно отличаются.

Ширина заполненной электронами (части) зоны  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  и  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  составляет в обоих случаях  $\approx 7$  эВ, что хорошо согласуется с существующими теоретическими расчетами для кислородных зон в оксидных ВТСП (см., например, [18—20]). Близкое значение для безмедной системы

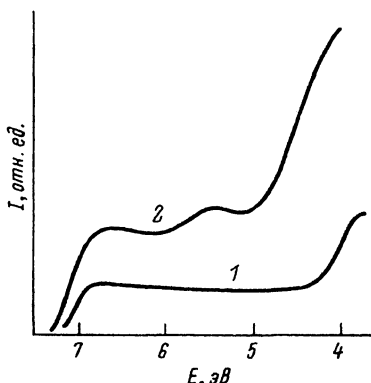


Рис. 3. Спектры короткоживущего свечения, измеренные на образцах  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  (1) и  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  (2) при облучении электронными импульсами (300 кэВ, 3 нс) при 300 К.

ВТСП получено и методом фотоэлектронной спектроскопии [21].

6. В заключение отметим, что сравнение оптических характеристик купратных и безмедных ВТСП представляется нам перспективным и должно быть продолжено. Продемонстрированная выше возможность создания в  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  электронами и фотонами радиационных дефектов при исключении ударных надпороговых механизмов дефектообразования подтверждает сделанный ранее вывод [22] о возможности безызлучательного распада электронных возбуждений с рождением дефектов Френкеля в кислородной подрешетке. Микромеханизм таких процессов — вибранный или электростатический (ср. [22]) — подлежит дальнейшему теоретическому и экспериментальному исследованию.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта № 339 Государственной программы по высокотемпературной сверхпроводимости. Авторы признательны Ч. Б. Луцику за обсуждение полученных результатов.

#### Список литературы

- [1] Луцик Ч. Б., Савихин Ф. А., Фельдбах Э. Х., Битов И. В., Ёйги Х. Р., Кудрявцева И. А. // Изв. АН Латвийской ССР. Сер. физ.-техн. 1990. № 4. С. 29—37.
- [2] Lushchik Ch., Savikhin F., Kärner T., Feldbach E., Maaroo A., Bitov I., Doglov S., Kudrjavtseva I., Leib T., Libnik P., Meriloo I. // Proc. Intern. Workshop: Effects of strong disordering in HTSC. Zarechny (USSR), 1990. P. 185—193.
- [3] Луцик Ч. Б., Куусманн И. Л., Фельдбах Э. Х., Савихин Ф. А., Битов И. В., Кольк Ю. В., Либлик П. Х., Мерилоо И. А. // Труды ИФ АН Эстонии. 1989. Т. 63. С. 137—176.
- [4] Mattheiss L. F., Gyorgy E. M., Johnson D. W., Jr. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 7. P. 3745—3746.
- [5] Cava R. J., Batlogg B., Krajewsky J. J., Farrow R., Short L. W., Peck W. F., Kometani T. // Nature. 1988. V. 332. P. 814—816.
- [6] Kwei G. H., Goldstone J. A., Lawson A. G., Jr., Thompson J. D., Williams A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 7378—7380.
- [7] Hinks D. G., Dabrowski B., Jorgensen J. D., Mitchell A. W., Richards D. R., Dei Shiyou, Shi Donglu // Nature. 1988. V. 333. P. 836—838.
- [8] Долгов С. А., Кярнер Т. Н. // Труды ИФ АН Эстонии. 1990. Т. 67. С. 37—50.
- [9] Owens F. J. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. N 42. P. 8345—8354.
- [10] Луцик Ч. Б., Луцик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [11] Chudnowsky E. H. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. N 24. P. 3060—3062.
- [12] Фельдбах Э., Лейб Т., Валласте Х. // Труды ИФ АН Эстонии. 1990. Т. 67. С. 23—36.
- [13] Луцик Ч. Б., Куусманн И. Л., Кузнецов А. И., Фельдбах Э. Х. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 4. С. 685—690.
- [14] Stankevich V. G., Svechnikov N. Ya., Kaznacheev K. V., Kink R., Niedrais H., Kalder K., Golubev V. N., Kosyev V. Ya. // Nucl. Instr. Meth. A. 1989. V. 282. P. 684—687.
- [15] Савихин Ф. А., Битов И. В., Мерилоо И. А. // I Всес. совещание по ВТСП. Тезисы докл. Харьков, 1988. Т. 2. С. 32—33.
- [16] Битов И. В., Мерилоо И. А., Савихин Ф. А. // Труды ИФ АН Эстонии. 1990. Т. 67. С. 7—22.
- [17] Битов И. В., Савихин Ф. А. // Труды ИФ АН Эстонии. 1987. Т. 61. С. 93—104.
- [18] Mattheiss L. F., Hamman D. R. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 25. P. 2681—2684.
- [19] Pickett W. E. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 67. N 2. P. 433—512.
- [20] Hamada N., Massida S., Freeman A. J., Redinger J. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 4442—4452.
- [21] Ruckman M. W., DiMarzio D., Jeon Y., Liang G., Chen J., Croft M., Hedge M. S. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 7375—7382.
- [22] Клингер М. И., Луцик Ч. Б., Машовец Т. В. и др. // УФН. 1985. Т. 147. № 3. С. 523—558.