

05.4; 10; 12

© 1992

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД
СОЕДИНЕНИЯ $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ В ОРТОРОМБИЧЕСКУЮ ФАЗУВ.Л. Арбузов, А.Э. Давлетшин,
В.А. Цурин, Н.М. Клейнерман

При изучении воздействия облучения различными частицами в широком интервале флюенсов и температур на свойства ВТСП материалов отмечалась их высокая чувствительность к облучению. Как правило, наблюдали заметный эффект деградации сверхпроводящих (СП) свойств в результате облучения, вплоть до аморфизации кристаллов [1]. В то же время имеются данные [2], что при облучении в некоторых образцах кислородно-дефицитной иттриевой керамики наблюдается прораствание температуры СП перехода T_c . Этот эффект связывается с радиационным упорядочением (образованием достаточно совершенных атомных цепочек $O-Cu-O$), образованием вакансий кислорода в слое BaO . Отмечалось также, что облучение ускоряет диффузионные процессы в ВТСП-керамике при высоких температурах (реакции спекания, кристаллизации и т.д.) [3].

Целью данной работы являлось исследование возможности радиационно-стимулированного процесса насыщения кислородом иттриевой керамики при электронном облучении.

Образцы $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ (2% ^{57}Fe) готовили по стандартной технологии из гомогенизированной смеси компонентов Y_2O_3 , $Ba(OH)_2$, CuO и Fe_2O_3 с последующим охлаждением при пониженном давлении кислорода. По данным рентгеноструктурного анализа исходные образцы в виде порошка с размером зерен 50 мкм состояли из тетрагональной фазы.

Облучение проводили в изотермических условиях электронами с энергией 5.5 МэВ. Для получения однородной плотности тока осуществлялось сканирование пучка электронов по площади облучения. При облучении образцы находились в герметичном контейнере в атмосфере кислорода (~ 1 атм).

Переход в сверхпроводящее состояние фиксировался по измерению магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле $H < 0.1$ э. Процесс насыщения образцов кислородом, перераспределение его по позициям исследовался методом эффекта Мессбауэра. Измерения Мессбауэровских спектров (МС) проводились на ЯГР-спектрометре с резонансным детектором с последующей обработкой спектров в представлении вероятности распределения функции плотности градиента электрического поля $P(Q, S)$.

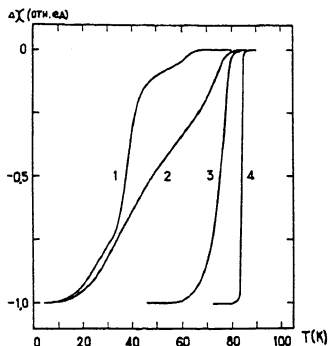


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости облученных при 250 °С образцов. Флюенс электронов: 1 - $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, 2 - $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, 3 - $3.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, 4 - $5.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Т а б л и ц а

Температура (T_c) и ширина (ΔT_c) сверхпроводящего перехода в зависимости от температуры облучения ($T_{\text{обл}}$) и флюенса электронов

$T_{\text{обл}}, \text{ } ^\circ\text{C}$	130	160	230	230	250	250	250	250	Отжиг
$\Phi, \text{ см}^{-2}$	10^{18}	10^{18}	10^{18}	$3 \cdot 10^{18}$	10^{18}	$2 \cdot 10^{18}$	$3.3 \cdot 10^{18}$	$5.1 \cdot 10^{18}$	
$T_c, \text{ K}$	-	-	40	60	50	67	76	84	81
$\Delta T_c, \text{ K}$	-	-	25	20	40	24	10	1	15

С целью установления наиболее оптимальной температуры облучения проводилось облучение образцов при различных температурах при одном и том же флюенсе электронов $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. В таблице представлены данные о СП свойствах облученных образцов. Как видно, сверхпроводимость появляется при $T_{\text{обл}} \geq 230 \text{ } ^\circ\text{C}$, поэтому дозovou зависимость СП свойств керамики исследовали далее при температуре облучения 250 °С.

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости некоторых облученных образцов. Из таблицы и рис.1 видно, что с увеличением флюенса электронов температура СП перехода увеличивается. При малых флюенсах СП переход очень широкий, что говорит о неравномерном распределении кислорода по объему образца. При флюенсе 10^{18} см^{-2} на СП переходе

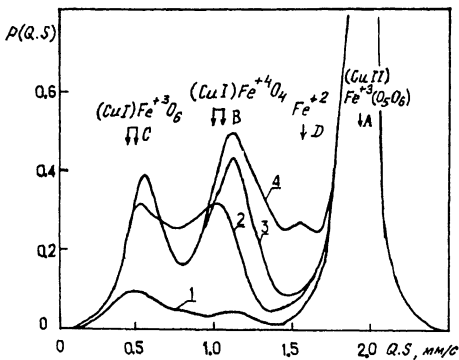


Рис. 2. Зависимости $P(Q.S.)$ для облученных при 250°C образцов: 1 - исходный (тетра - фаза), 2 - флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, 3 - $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, 4 - $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

наблюдается два перегиба, что свидетельствует, по-видимому, о наличии двух СП фаз с разной температурой перехода. При увеличении флюенса электронов ширина перехода уменьшается и становится меньше, чем у образца переведенного в орторомбическую фазу обычным способом гомогенизирующего отжига (см. таблицу). Необходимо отметить, что выдержка в течение такого же времени, как при облучении при 250°C исходного необлученного образца, не изменила его состояния. Это свидетельствует о том, что коэффициент диффузии кислорода существенно меньше при термическом отжиге, чем при облучении. Оценка дает значение эффективной энергии активации диффузии кислорода 0.25 эВ , что значительно меньше энергии активации при обычном отжиге ($0.48 - 1.1 \text{ эВ}$) [4].

Процесс радиационно-стимулированного насыщения кислородом образцов хорошо виден из рис. 2, где представлены зависимости $P(Q.S.)$, и отражается на относительных площадях составляющих А, В, С и Д, а также на величине квадрупольного расщепления ($Q.S.$). На начальных этапах облучения образуются слабосвязанные комплексы $Fe^{3+}O_6$ (это следует из положения пика С), расположенные на поверхности зерен [6, 7]. По мере проникновения кислорода в решетку появляются структурно-связанные комплексы $CuI - O_4, O_5$ с квадратно-плоскостной координацией и тригонально-нобипирамидальной конфигурацией (пик В). Смещение этого пика отражает процесс упорядочения вакансий и релаксации напряжений, возникающих в процессе насыщения кислородом образцов. Появление пика свидетельствует о высоком содержании кислорода в орторомбической фазе [5], и, согласно результатам [6], указывает на изменение валентности $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, что, возможно, является результатом локализации дырки в плоскостях $Cu(2)O_2$ и приводит к высокой критической температуре.

Как показано в [8], в процессе проникновения кислорода в объем образца наблюдается накопление упругих напряжений, возникающих вследствие анизотропии линейного расширения кристаллов при изменении параметров решетки, которые могут тормозить этот процесс. В нашем случае напряжения в кристалле возникают дополнительно и при тетра-орто переходе. Скорость окисления керамики в таком случае определяется релаксационными процессами, быстротой снятия напряженного состояния, накапливаемого в кристаллах. В случае гомогенизирующего отжига такую роль играет температура. В нашем случае облучение, помимо ускорения диффузии кислорода, стимулирует релаксацию напряжений. Замещение узлов меди атомами железа, по-видимому, способствует более интенсивному насыщению фазы кислородом при этом деинтерколяция кислорода затрудняется [9]. Облучение способствует также упорядочению кристалла, что дает возможность получить СП параметры лучше, чем при обычном отжиге.

Таким образом, при облучении электронами в атмосфере кислорода керамики $YBa_2Cu_3O_{8.1}$ наблюдается радиационно-стимулированный переход в орторомбическую фазу и существенное ускорение диффузии кислорода.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] G o s h c h i t s k i i B.N., V o r o n i n V.J., D a v y d o v S.A. et al. Proceedings of the International Workshop "Effects of Strong Disordering in HTSC". Zarechny, USSR, 25-29 June, 1990. P.14-3
- [2] Д и д е н к о А.Н., П о х о л к о в Ю.П., Х а с а н о в О.Л. и др. Тр. Междунар. конф. по радиационному материаловедению. Алушта, 22-25 мая 1990 г. Харьков, 1991. Т. 9. С. 173-179.
- [3] И б р а г и м о в а Э.М., Г а с а н о в Э.М., А ш и р о в Э.Г. Тез. докл. Междунар. конф. по радиационному материаловедению. Алушта, 22-25 мая 1990 г. Харьков, 1990. Ч. 3. С. 31.
- [4] Т у К.Н., У е н Н.С., Р а р к S.J., Т с у е i С.С. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 1. P. 304-314.
- [5] М о й с а В.С., З у б о в И.В., И л ю ш и н А.С. и др. Тез. докл. 1У Совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Ужгород, 1991. С. 42.
- [6] Ю р ь е в а Э.И., Ж у к о в В.П., Г у б а н о в В.А. // СФХТ. 1991. Т. 4. В. 6. С. 1120-1127.
- [7] С т у к а н Р.А., П р у с а к о в В.Е., К н и ж н и к А.Г. и др. // СФХТ. Т. 4. В. 12. С. 2368-2373.

- [8] Фетисов А.В., Фогиев А.А., Варшавский М.Т. и др. В сб.: Физико-химические основы синтеза и свойства ВТСП материалов. Свердловск, 1990. С. 119-128.
- [9] Тао Y.K., Swinnea J.S., Mathiram A. et al. // J. Mater. Res. 1988. V. 3. P. 248-256.

Поступило в Редакцию
30 октября 1992 г.