

ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ОБЛУЧЕННЫХ МАЛЫМИ ФЛЮЕНСАМИ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ

Б.М. Горелов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

В высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0$) при облучении флюенсами $\phi \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ быстрых нейтронов в промежуточных слоях реализуется интенсивное подпороговое дефектообразование, когда число образованных дефектов более чем в 10^3 раз превышает количество радиационных дефектов, созданных за счет ударного механизма. Дефектообразование проявляется при $\phi > 10^{11} \text{ см}^{-2}$, характеризуется созданием преимущественно дефектов катионов Ba и Cu1, понижением электронной плотности в слоях и сопровождается немонотонным уменьшением концентрации кластеров вакансий. Предполагается, что подпороговый механизм образования дефектов, связан с распадом коллективных возбуждений, число которых растет в неравновесных условиях нейтронного облучения.

Введение

Малые флюенсы (дозы) радиационного облучения обладают свойством понижения концентрации дефектов в материале за счет, так называемого, эффекта малых доз [1–4]. Такой эффект не зависит от природы радиационных частиц, хотя интервал флюенсов определяется содержанием собственных дефектов в образцах и является индивидуальной характеристикой облучаемого объекта. Малые флюенсы частиц, создавая небольшое число радиационных дефектов, значительно уступающее количеству собственных дефектов в образце материала, стимулируют интенсивные диффузионные, релаксационные и аннигиляционные (аннигиляция вакансия – междоузельный атом) процессы в дефектной подсистеме, в результате которых концентрация дефектов в образце падает.

В случае, когда объектом исследований является высокотемпературный сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0$) (рис. 1), и облучение проводится быстрыми нейтронами, интервал малых флюенсов нейтронов можно определить как $\phi < \phi_{th}$, где $\phi_{th} = (5-7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ – пороговый флюенс, отделяющий область больших флюенсов $\phi \geq \phi_{th}$, при облучении которыми критическая температура сверхпроводника монотонно понижается с ростом ϕ [5, 6]. Концентрация радиационных дефектов, создаваемых флюенсом ϕ_{th} , составляет $\sim 6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Понижение T_c обусловлено ростом числа дефектов в сверхпроводнике и локализацией носителей в купратных слоях $\text{Cu}_2\text{O}(2,3)$, поэтому можно предположить, что действие малых флюенсов, понижающих число дефектов, проявляется как рост T_c . Повышение критической температуры в области $\phi < \phi_{th}$ связано с обратным эффектом облучения – залечиванием дефектов решетки в результате радиационно-стимулированной диффузии. Совершенствование кристаллической структуры ведет к понижению числа собственных дефектов, росту концентрации дырок в CuO_2 слоях p и связанной с ней критической температуры $T_c(p) = T_{cm}[1 - 82,6(p - 0,16)^2]$ (T_{cm} – максимальная критическая температура в системе) [7].

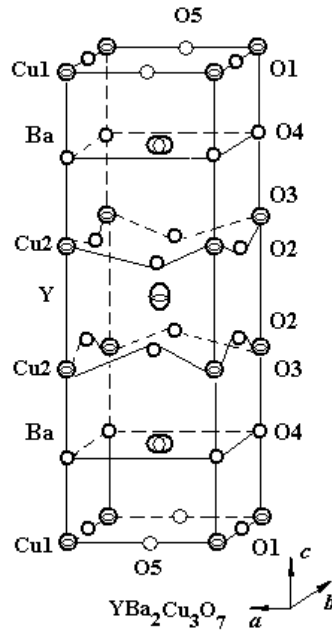


Рис. 1. Кристаллическая структура высокотемпературного сверхпроводника YBa₂Cu₃O₇.

Поиск интервала флюенсов, облучение которыми ведет к повышению T_c иттриевого купрата YBa₂Cu₃O₇, позволяет установить, что в промежутке $10^{10} \leq \phi \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ имеет место немонотонный рост критической температуры на 3–4 К [8]. При этом рост T_c сопровождается немонотонным изменением параметра решетки c [9]. Такой результат вызвал определенный скепсис у А.А. Чуйко, и он настоял на экспериментальном подтверждении эффекта в другом сверхпроводящем купрате – висмутовой системе 2223. Обнаружение повышения T_c на 3,8–5,7 К в сверхпроводнике (Bi_{0,8}Pb_{0,2})₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ после облучения флюенсами $10^9 \leq \phi \leq 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [10] подтвердило наличие эффекта малых флюенсов в синтезированных сверхпроводниках. Дальнейшие исследования эффекта было решено проводить методом временной позитронной спектроскопии. Отметим, что, понимая недостатки временного метода, А.А. Чуйко критически относился к возможностям методики, при этом с интересом следил за результатами исследований возможности холодного ядерного синтеза в палладии с помощью позитронной спектроскопии.

Целью настоящей работы было исследование дефектообразования при облучении малыми флюенсами быстрых нейтронов в высокотемпературном сверхпроводнике YBa₂Cu₃O_{7- δ} с $\delta \approx 0$. Облучение выполнено в интервале флюенсов $10^{11} \leq \phi \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$, где проявляется немонотонный рост T_c [9]. Основные исследования выполнены методом временной позитронной спектроскопии, который позволяет определить число и спектр дефектов в промежуточных слоях BaO и Cu₂O, где аннигилирует подавляющая часть позитронов, и приповерхностной области кристаллов на глубине диффузии позитронов [11, 12]. Поскольку при облучении меняются параметры кристаллической решетки, то дополнительно выполнен рентгеноструктурный анализ параметров кристаллической решетки.

Теоретической основой работы было предположение, что нейтронное облучение, создавая невысокое число радиационных дефектов за счет ударного механизма $\sim 10^{14}–10^{17} \text{ см}^{-3}$, может стимулировать более интенсивный подпороговый (низко-энергетический) механизм создания дефектов, связанный с распадом слабозатухающих коллективных электронных возбуждений [13–15]. Такие возбуждения стимулируются искажениями электронной плотности, вызванными радиационными дефектами, и они

распространяются вдоль оси c , перпендикулярно проводящим купратным слоям Cu_2O , где разыгрывается сценарий высокотемпературной сверхпроводимости. Дефектообразование при распаде возбуждений имеет асимметричный характер, так как реализуется только в промежуточных слоях и маловероятно в купратных. При этом несмотря на интенсивный характер дефектообразования в промежуточных слоях, в купратных слоях образуется невысокое число преимущественно радиационных дефектов, влияние которых на T_c маловероятно. Поэтому метод временной позитронной спектроскопии – оптимальный для определения дефектообразования в промежуточных слоях Cu_2O и BaO .

Следует отметить, что, в интервале флюенсов $\phi \leq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ облучение нейтронами, как правило, не влияет на критическую температуру сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [16–19], хотя и приводит к трансформации спектра дефектов и росту критического тока [20–25]. Сообщения о повышении T_c после действия нейтронного облучения имеют несистемный характер, что указывает на зависимость эффекта от концентрации дефектов или технологии синтеза сверхпроводников [21, 22].

Образцы и методика эксперимента

Объектами исследований были рентгеновски однофазные поликристаллические образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0$ и 0,38, полученные методом твердофазного синтеза, и плотностью $5,5 \text{ г/см}^3$. Нестехиометрические образцы с кислородным индексом $\delta > 0$ получены отжигом стехиометрических соединений в вакууме.

Образцы однократно облучены быстрыми нейтронами с энергией 0,1–13 МэВ и флюенсами $1,05 \cdot 10^{11} \leq \phi \leq 1,05 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при температуре 340 К. Интенсивность пучка нейтронов составляла $1,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Тепловые и медленные нейтроны отсекали кадмиевым фильтром толщиной 0,8 мм.

Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0$ готовили из одного поликристаллического блока. В необлученных образцах, вырезанных из разных частей блока, температура сверхпроводящего перехода была 89,5–92 К (T_c соответствовала середине перехода между точками $0,95R_n$ и $0,05R_n$, R_n – сопротивление в нормальном состоянии вблизи перехода). Параметры решетки были $a = 3,821 \text{ Å}$, $b = 3,889 \text{ Å}$, $c = 11,667 \text{ Å}$. При облучении нейтронами T_c повышалась на 1–3 К при флюенсах $1,05 \cdot 10^{11} \leq \phi < 1,05 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Рентгеноструктурный анализ проведен с помощью дифрактометров ДРОН- 4 (излучение Cu K_α) и АДП -1 (излучение Cu K_β). Измеряли параметры a , b , c и параметр порядка $\eta = \text{C(O1)} - \text{C(O5)} / \text{C(O1)} + \text{C(O5)}$, где C(O1) , C(O5) – концентрации атомов кислорода в позициях O1 и O5 [26].

Временные спектры аннигиляции позитронов регистрировали при комнатной температуре на установке «Ortec», функция разрешения которой с полной шириной на половине высоты составляет 220 пс. Использован источник позитронов на основе ^{22}Na с активностью 20 мкКю, заключенный между двумя образцами размером $10 \times 10 \times 1,5 \text{ мм}^3$. Аннигиляция позитронов в образцах характеризовалась двумя временными компонентами.

Скорость аннигиляции λ_f и скорость захвата v позитронов определяли в рамках диффузно-лимитированной модели захвата из выражений [27]

$$\lambda_f = I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2, \quad v = I_2(1/\tau_1 - 1/\tau_2), \quad (1)$$

где τ_1 , τ_2 и I_1 , I_2 - времена жизни позитронов в квазисвободном и локализованном состояниях и соответствующие интенсивности.

Скорость захвата связана с концентрацией N_+ и радиусом дефектов, захватывающих позитрон r_+ , коэффициентом диффузии позитрона D_+ уравнением [28]

$$v = 4\pi D_+ N_+ r_+, \quad (2)$$

где радиус дефектов

$$r_+ = [x^2 (1+y^2)/(2 m U_o/\hbar^2)], \quad (3)$$

x, y – взаимосвязанные параметры $x = \frac{1}{y} [(\lambda_f \tau_2 / (1+y^2)) - 1]$ и $x = \pi - \arctg 1/y$, m – масса

электрона, $\hbar$ – постоянная Планка, U_o – глубина потенциальной ямы. При оценке радиуса и концентрации дефектов полагали, что $D_+ = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$ [29], $U_o = 2 \text{ эВ}$ [30].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Параметры спектров аннигиляции позитронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представлены в таблице. В исходных образцах время жизни квазисвободного позитрона τ_1 типично для стехиометрических образцов [30]. Значения времени жизни локализованного позитрона $280 \leq \tau_2 \leq 450 \text{ пс}$ характерны для позитронов, захваченных кластерами вакансий [31]. Немонотонное поведение параметров τ_2 и I_2 при облучении свидетельствует о немонотонном изменении числа и радиуса кластеров вакансий. Кластеры могут состоять из 6–9 точечных вакансий.

Анализ дефектообразования можно выполнить по дозовым зависимостям скорости аннигиляции и скорости захвата позитронов (рис. 2, а). Скорость λ_f не меняется, когда флюенс $\phi \leq 10^{11} \text{ см}^{-2}$, и падает с ростом ϕ . Скорость захвата v немонотонно зависит от флюенса и имеет минимум при $\phi = 1,05 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, скорость аннигиляции монотонно понижается при отжиге из-за выхода атомов О1или О5 из аннигиляционного объема (рис. 1, вставка). При этом скорость λ_f понижается примерно на одинаковую величину $\Delta\lambda_f$ после нейтронного облучения и термодесорбции атомов кислорода из промежуточных слоев. Однако в первом случае T_c немонотонно возрастает, а во втором – существенно падает, не менее чем на 20 К. Используя зависимость λ_f (δ) как эталонную, из которой можно установить связь между понижением скорости аннигиляции, электронной плотности и количеством дефектов кислорода в промежуточных слоях, проанализируем поведение $\lambda_f(\phi)$.

Понижение λ_f , которая определяется выражением [11]

$$\lambda_f = \pi r_o^2 c f d^3 r n^+(\mathbf{r}) \varepsilon[n^-(\mathbf{r})] n^-(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$n^-(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, l} \Psi_{\mathbf{k}, l}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}, l}(\mathbf{r}), n^+(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_n^{*+}(\mathbf{r}) \Psi_n^+(\mathbf{r}), \Psi_{\mathbf{k}, l}(\mathbf{r}),$$

$\Psi_n^+(\mathbf{r})$ – волновые функции электрона и позитрона, $\mathbf{k}$ – волновой вектор, r_o , c – классический радиус электрона и скорость света, ε – фактор поляризации (усиления), который учитывает поляризацию электронов позитроном, l и n – номера зоны и позитрона) связано с выходом атомов из узла в междоузлия, где перекрытие волновых функций позитрона и электронов дефекта уменьшается или отсутствует. Полагая, что фактор усиления слабо меняется (ε может только слабо возрасти), получим, что изменение

$$\Delta\lambda_f \approx \pi r_o^2 c \varepsilon \Delta\rho \quad (5),$$

и обусловлено понижением электронной плотности ρ в промежуточных слоях. Поведение ρ связано с уменьшением перекрытия волновых функций позитрона и валентных и остовных электронов атомов О1, О5, О4, Ва, Cu1 в результате их выхода в

Таблица. Параметры аннигиляции позитронов и кластеров вакансий до и после нейтронного облучения

Образцы	ϕ , 10^{12} см^{-2}	τ_1 , пс	I_1 , %	τ_2 , пс	I_2 , %	λ_f , пс^{-1}	ν , пс^{-1}	r_+ , Å	N_+ , 10^{-16} , см^{-3}
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	0	168±4	79±4	312±30	21±4	5,37	0,58	2,7	1,8
	0,105	165±5	73±4	280±20	27±4	5,38	0,67	2,7	2,0
	1,05	181±3	93±2	425±24	7 ± 2	5,16	0,22	3,0	0,7
	10,5	177±4	78±4	288±15	22±4	5,17	0,48	2,7	1,5
	105	187±3	80±4	303±15	20±2	4,94	0,41	2,7	1,3
YBa ₂ Cu ₃ O _{6,62}	0	194±4	94±2	450±20	6 ± 2	4,97	0,18	3,0	0,4
	0,105	196±3	95±2	441±20	5 ± 2	4,96	0,14	3,0	0,4
	1,05	195±3	93±2	438±56	7 ± 2	4,93	0,19	2,9	0,4

междоузлия промежуточных и купратных слоев или выхода из аннигиляционного объема. Отметим, что аналогичное поведение электронной плотности в YBa₂Cu₃O_{7- δ} после облучения флюенсами нейтронов $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$ было обнаружено в работе [32], однако теоретической интерпретации эффект в последующем не получил.

Максимальное изменение $\Delta\lambda_f(\phi) = \lambda_f(0) - \lambda_f(\phi) \approx 0,4 \text{ нс}^{-1}$, согласно зависимости $\lambda_f(\delta)$ (рис. 2, вставка), соответствует изменению $\Delta\delta \approx 0,4$ или выходу из аннигиляционного объема $n_d \sim 2,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (n_d – число дефектов, созданных по неударному механизму) атомов кислорода O1. Однако выход такого количества кислорода привел бы к резкому падению критической температуры и росту параметра решетки c с ростом ϕ , тогда как T_c не меняется либо слабо растет, а параметр c понижается [9, 13]. Наиболее вероятной причиной понижения λ_f является образование высокого числа дефектов катионов, к которым система YBa₂Cu₃O₇ слабо чувствительна. Так, введение $\sim (6-8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ вакансий Cu1 [33], $\sim 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ вакансий Ba и Y [34] не влияет на T_c .

Оценить число дефектов Ba и Cu1 можно, если определить фактор поляризации полагая, что позитроны аннигилируют с 6–8 валентными электронами $2s^2 2p^4 (2p^6)$ атомов O1. Тогда $\varepsilon \approx 3,0-3,8$, и падение $\Delta\lambda_f(\phi) \approx 0,4 \text{ нс}^{-1}$ обусловлено понижением электронной плотности на $\Delta\rho \approx (1,4-1,8) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Если в аннигиляции участвуют электроны Ba $5p^6 6s^2$, Cu1 $3d^{10} 4s^1$, и с междоузельным атомом выходит из аннигиляции 8–11 электронов, то понижение ρ в интервале флюенсов $1,05 \cdot 10^{11} < \phi \leq 1,05 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ связано с плавным появлением до $n_d \sim (1-2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ дефектов Ba и Cu1. Отметим, что число дефектов n_d несколько меньше количества дефектов, создаваемых пороговым флюенсом и не должно приводить к смещению критической температуры.

Следует отметить, фактор усиления $\varepsilon(r_s)$ можно оценить теоретически, полагая, что валентные и остовные электроны вносят различный вклад в экранирование позитронного заряда. В таком случае электроны Y $4d^1 5s^2$, Ba $6s^2$, Cu $3d^{10} 4s^1$, O $2p^4$ считались валентными с фактором усиления [11]

$$\gamma_v(r_s) = 1 + 1,3r_s + 0,8295 r_s^{3/2} - 1,26 r_s^2 + 0,3286 r_s^{5/2} + 0,1667 r_s^3 \quad (6)$$

(параметр $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$), который составляет $\gamma_v = 4,2$, а электроны Ba $5p^6$, Cu(2,3) $4s^1$, O(1,4) $2s^2$ – остовными с постоянным значением фактора поляризации $\gamma_c = 1,5$ [34]. Средняя величина $\varepsilon(r_s) = 3,4$. Таким образом, выполненные экспериментальные и теоретические оценки находятся в хорошем согласии.

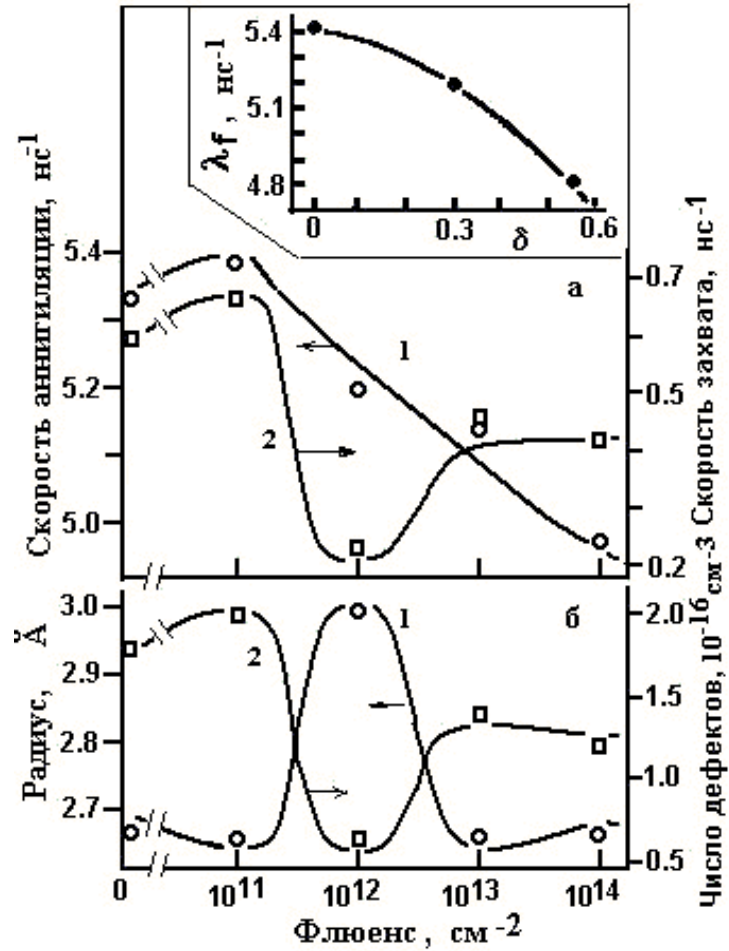


Рис. 2. Зависимости скорости аннигиляции (1) и скорости захвата (2) от флюенса нейтронов (а). Поведение радиуса (1) и числа кластеров вакансий (2) как функций флюенса нейтронов (б). На вставке – зависимость скорости аннигиляции от содержания кислорода.

Полученное число дефектов существенно превышает число радиационных дефектов (N_d), которое создают нейтроны за счет ударного механизма. Так [2],

$$N_d = v(E) N_a \sigma_d \phi, \quad (7)$$

где $v(E) = 2 M_n M_a E_n / [(M_n + M_a)^2 E_d]$, M_n , M_a – массы нейтрона и атома, E_n – энергия нейтрона, N_a – число атомов в 1 см³, σ_d – поперечное сечение столкновений, E_d – энергия ударного смещения атомов из узла. При средней энергии нейтронов 2 МэВ, энергии смещения атомов Y, Ba, Cu, O $E_d = 10$ –55 эВ [36, 37] (для O $E_d = 2,8$ –4,5 эВ [38]), $\sigma_d = 2 \cdot 10^{-24}$ см² [39], получим, что при флюенсах $1 \cdot 10^{12} < \phi \leq 1,05 \cdot 10^{14}$ см⁻² число дефектов, которые нейтроны создают по ударному механизму, $N_d \approx 10^{15} - 6 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Величина N_d существенно меньше наблюдаемой концентрации $n_d \approx 10^{20} - (1-2) \cdot 10^{21}$ см⁻³ или числа дефектов $6 \cdot 10^{21}$ см⁻³, созданных флюенсом ϕ_{th} , и не может привести к изменениям T_c и λ_f . Следовательно, облучение флюенсами $\phi > 1,05 \cdot 10^{11}$ см⁻² стимулирует подпороговый механизм образования дефектов в промежуточных слоях.

Подпороговое образование дефектов при распаде коллективных возбуждений с энергией $\hbar\Omega_q \ll E_d$ и квазиимпульсом $\hbar\mathbf{q}$ реализуется, если энергия и квазиимпульс

$$\begin{aligned} \hbar\Omega_q &= E_s + n\hbar\omega_{ph} + E_L(\mathbf{q}), \\ \hbar\mathbf{q} &= \hbar(\mathbf{k}_d + 2\pi\mathbf{m}\mathbf{b}) + \hbar\mathbf{k}_{ph} + \hbar\mathbf{k}_h \end{aligned} \quad (8)$$

затрачиваются на передачу вытолкнутому атому кинетической энергии (E_s – энергия подпорогового образования дефекта) и квазиимпульса $\hbar(\mathbf{k}_d + 2\pi m\mathbf{b})$ ($\mathbf{b}$ – вектор обратной решетки, m – целое число). При этом, если диссипация энергии и потери импульса в кристаллическую решетку с созданием фононов $n\hbar\omega_{ph}$ и в электронную подсистему $E_L(\mathbf{q})$ с потерей импульса $\hbar\mathbf{k}_h$, за счет затухания Ландау, ограничены, то распад возбуждений сопровождается переносом атома дефекта. Существенно, что условию бездиссипативного распространения удовлетворяют слабозатухающие коллективные возбуждения, спектральная плотность которых $S(\omega, T) \sim V(\mathbf{q})$, где $V(\mathbf{q}) = 4\pi\delta Ze^2/q^2$ – фурье – образ потенциала, существенно растет вследствие экранирования электронной подсистемой искажений зарядовой плотности, создаваемых при образовании дефектов в неравновесных условиях нейтронного облучения.

Переданный дефекту момент импульса можно оценить для плазмонов перемещающихся вдоль оси c с энергией 0,5-0,7 эВ [40, 41] полагая, что время локализации пучности заряда возбуждений в промежуточных слоях порядка предельной частоты фононов ($\omega_o = 700 \text{ см}^{-1}$ [42]), т.е. $\omega_o \sim \tau^{-1}$. При толщине слоев $d \sim 4 \text{ Å}$, скорости $u \sim d\omega_o \approx 8 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, квазиимпульс $q \approx (1,4-2,0) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ и может превышать значения $k_z = 2\pi/c \approx 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ ($c \sim 11,7 \text{ Å}$). Поэтому распад слабозатухающих возбуждений, по-видимому, сопровождается передачей атомам дефектов больших квазиимпульсов, достаточных для переноса атомов к рассеивающему центру таких плазмонов – поверхности. Так как вероятность распада плазмонов выше в местах с пониженной симметрией решетки, таких как места локализации дефектов [2–4], то дефектообразование может сопровождаться преобразованиями вакансионных кластеров.

Следует отметить, что понижение электронной плотности при росте кислородного индекса обусловлено выходом атомов O1 и O5 из аннигиляционного объема при их термодесорбции из кристалла. В случае нейтронного облучения созданные дефекты атомов Ba и Cu1 остаются в кристалле, хотя понижение ρ , обусловленное облучением и термодесорбцией кислорода одинаковой величины. Локализация смещенных атомов Ba и Cu1 в междоузлиях промежуточных слоев, где аннигилирует подавляющая часть позитронов, очевидно, существенно не меняет перекрытие $\Psi_{k,l}(\mathbf{r})$ и $\Psi_n^+(\mathbf{r})$, а выход высокого числа дефектов в междоузлия купратных слоев, куда позитроны практически не проникают, маловероятен из-за отталкивающего потенциала иона Y^{3+} и приводил бы к подавлению сверхпроводимости. Следовательно, как и при термодесорбции кислорода, действие нейтронного облучения на ρ и λ_f связано с выходом дефектов Ba и Cu1 из аннигиляционного объема, хотя атомы остаются в кристалле. Это возможно, если высокое число дефектов скапливается в тонком поверхностном слое кристалла. Образованные дефекты в электрическом поле слабозатухающих плазмонов переносятся к поверхности, где при отражении плазменной волны происходит аккумуляция дефектов. В таком случае позитрон с энергией $E_m \sim 0,7 \text{ МэВ}$ и глубиной проникновения [11] $\alpha_+ \approx E_m^{1,43} (\text{МэВ})/17\rho (\text{г/см}^3) \approx 6 \text{ мкм}$, (здесь ρ – плотность вещества) прошивает обогащенный дефектами поверхностный слой и большую часть диффузионного пути [11] $L = [D_+ / (\lambda_f + v)]^{1/2} \leq 1000 \text{ Å}$ диффундирует в аннигиляционном объеме, обедненном атомами Ba и Cu1 и с пониженной электронной плотностью. Следует отметить, что накопление до $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ дефектов в приповерхностном слое толщиной до 400 Å , обнаруженное в висмутовых и иттриевых сверхпроводниках после γ -облучения и действия адсорбированной воды [43, 44], свидетельствует о правильности приведенной модели. Оценки напряженности электрического поля переноса дефектов вдоль c оси дают величину 10^8 В/см [43], что подтверждает возможность переноса высокого числа дефектов в поле возбуждений.

Наряду с плавным повышением общего числа дефектов $N_d + n_d$ (радиационных, созданных смещениями атомов при соударении с нейтронами, и образованных по подпороговому механизму при распаде стимулированных облучением возбуждений) с ростом флюенса скорость захвата позитронов и число кластеров вакансий-ловушек позитрона немонотонно падает (рис. 2 а, б). Понижение I_2 свидетельствует, что при $\phi = 1,05 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} N_+$ падает более чем в ~ 3 раза (таблица). При уменьшении числа вакансионных кластеров их радиус возрастает, что свидетельствует об интенсивном протекании реакций ассоциации и диссоциации дефектов. Протекание таких реакций также может подтверждать перенос дефектов в объеме кристалла, интенсивное подпороговое дефектообразование вблизи крупных дефектов и дефектонакопление при рассеянии слабозатухающих возбуждений вакансионными кластерами. Поведение $\nu(\phi)$, $N_+(\phi)$ и $r_+(\phi)$ указывает на немонотонный характер реакций ассоциации и диссоциации дефектов при облучении. Минимум $N_+(\phi)$ свидетельствует о залечивании кластеров при нейтронном облучении и является проявлением эффекта малых флюенсов.

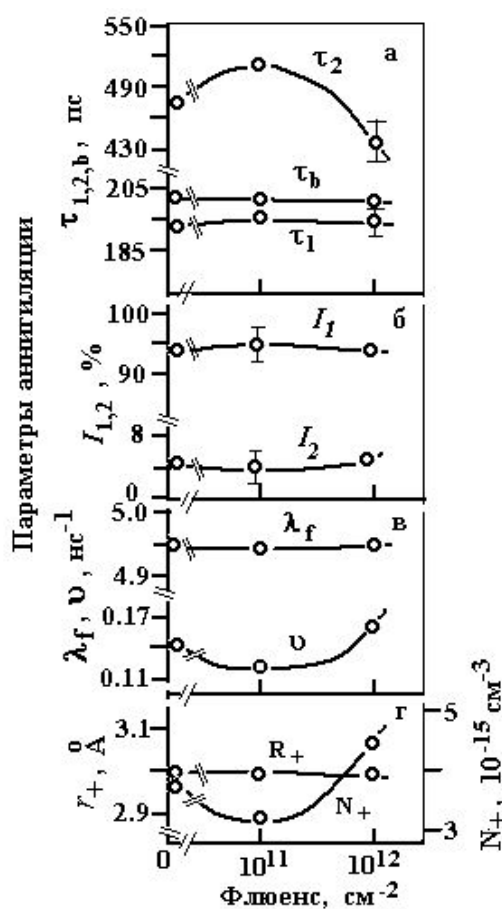


Рис. 3. Поведение времен жизни (а), интенсивностей (б), скоростей аннигиляции и захвата (в), концентрации и радиуса дефектов (г) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,62}$ при облучении нейтронами.

В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ реализация подпорогового дефектообразования зависит от энергетического спектра и числа носителей, структуры электронных зон, поэтому рассмотрим влияние содержания кислорода и связанных с ним числа носителей и структуры зон на дефектообразование. Снижение содержания кислорода (увеличение величины δ) приводит к понижению концентрации электронов в системе, смещению частоты и энергии плазмонов. При этом меняется время взаимодействия возбуждений с атомами решетки и падает вероятность подпорогового создания дефекта [2–4, 13].

Нестехиометрическое соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.62}$ для сохранения спектра собственных дефектов получено отжигом в вакууме соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0$. В исходных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.62}$ время жизни позитронов в квазисвободном состоянии $\tau_1 = 194 \pm 4$ пс, а в локализованном $-\tau_2 = 474 \pm 20$ пс, которое свидетельствует о более крупных кластерах вакансий – ловушках позитронов, чем в образцах с $\delta \approx 0$. При облучении τ_1 , $\tau_b = (I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2)^{-1}$ и I_1 практически неизменны, тогда как τ_2 и I_2 слабо меняются (рис. 3 а, б). Поведение τ_1 и τ_b указывает, что электронная плотность в промежуточных слоях не меняется. При этом скорость аннигиляции не меняется, а скорость захвата слабо понижается с ростом ϕ (рис. 3, в). В исходных образцах радиус кластеров $r_+ \approx 3,0$ Å и концентрация $N_+ \approx 3,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При облучении параметры кластеров не меняются (рис. 3, г).

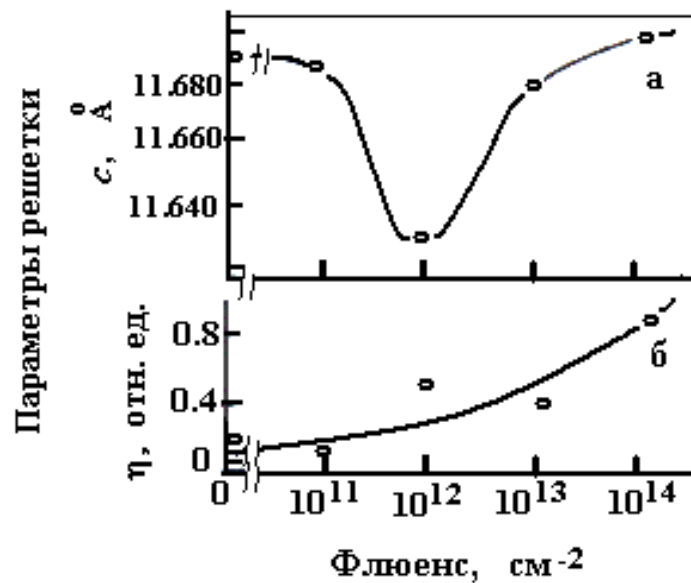


Рис. 4. Зависимости параметров решетки c (а) и η (б) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.62}$ от флюенса нейтронов.

Поведение параметра решетки $c(\phi)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0,38$ (рис. 4) характеризуется минимумом при $\phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, который не проявляется в зависимостях $\tau_2(\phi)$ и $v(\phi)$, а поведение параметра η указывает тенденцию к упорядочению цепочек Cu1O1 с ростом ϕ . Отсутствие изменений $\lambda_f(\phi)$ и $\Delta\rho$ с возрастанием ϕ , возможно при условии, если повышение электронной плотности из-за уменьшения параметра c компенсирует понижение ρ из-за неучастия электронов дефектов в аннигиляции. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0$ при минимальной величине c и реализации подпорогового образования дефектов величина $\Delta\lambda_f(\phi) = 0,14 \text{ нс}^{-1}$, тогда как в системе с $\delta \approx 0,38$ $\lambda_f(\phi)$ практически не меняется. Кроме того, падение c при $\phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ не сопровождают спад v и изменения r_+ и N_+ кластеров, хотя происходит $\sim 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ переходов $\text{O5} \rightarrow \text{O1}$. Так как поведение $v(\phi)$ и $c(\phi)$ не коррелирует, уменьшение c не связано с преобразованием кластеров вакансий, а, вероятно, обусловлено залечиванием дефектов кристаллической решетки, выходом дефектов на стоки, перераспределением электронной плотности между слоями сверхпроводника в результате радиационно-стимулированной диффузии.

Следовательно, в нестехиометрическом соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.62}$ уменьшение $\lambda_f(\phi)$ и изменения $v(\phi)$, обусловленные интенсивным подпороговым образованием дефектов в промежуточных слоях, не проявляются. Поэтому можно заключить, что уменьшение числа дырок и изменение структуры энергетических зон в купратных и

промежуточных слоях с ростом δ ведет к подавлению низкоэнергетического образования дефектов. Кроме того, зависимость дефектообразования от плазменной частоты свидетельствует в пользу плазмонного механизма подпорогового образования дефектов.

Выводы

Установлено, что облучение малыми флюенсами быстрых нейтронов стимулирует понижение электронной плотности и преобразования кластеров вакансий в промежуточных слоях высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0$. Эффект малых флюенсов проявляется в существенном немонотонном понижении концентрации кластеров вакансий – позитронных ловушек.

Определено, что понижение плотности обусловлено образованием, преимущественно, дефектов Ва и Cu1, концентрация которых не менее чем на три порядка превышает число радиационных дефектов, созданных по ударному механизму. Приведена модель аннигиляции позитронов в облученных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Показано, что в промежуточных слоях, кроме ударного смещения атомов, реализуется интенсивное подпороговое создание дефектов, которое сопровождается преобразованиями кластеров вакансий и ослабевает по мере понижения числа атомов кислорода в слое Cu1O. Подпороговый механизм проявляется при содержании кислорода $0 \leq \delta < 0,38$.

Предложена плазменная модель подпорогового дефектообразования в промежуточных слоях сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Согласно модели дефекты образуются при распаде слабозатухающих коллективных возбуждений, переносятся в электрическом поле бездиссипативно движущихся возбуждений и аккумулируются при рассеянии возбуждений в тонком приповерхностном слое, что понижает их количество в аннигиляционном объеме и вблизи крупных вакансионных кластеров, что приводит к реакциям ассоциации–диссоциации дефектов.

Литература

1. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. – Москва: Энергоиздат. – 1988. – 176 с.
2. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О. Механизмы образования дефектов в полупроводниках. – Москва: Наука. – 1981. – 368 с.
3. Вавилов В.С. Миграция атомов в полупроводниках и изменение числа и структуры дефектов, инициируемых возбуждениями электронной подсистемы // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167, № 4. – С. 407–412.
4. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – Москва: Наука. – 1989. – 264 с.
5. Эффекты локализации в атомно–разупорядоченных высокотемпературных сверхпроводниках /Алексашкин В.А., Воронин В.И., Верховский С.В.и др.// Журн. эксперим. и теор. физики. – 1989. – Т. 95, № 2. – С. 678–697.
6. Разупорядоченные нейтронным облучением монокристаллы: высокотемпературные сверхпроводники, квазидвумерные металлы / Карьин А.Е., Давыдов С.А., Мирмилштейн А.В. и др. // Сверхпроводимость. – 1992. – Т. 5, № 12. – С. 2215–2234.
7. Williams G.V.M., Tallon J.L., Michalak R., Dupree R. NMR evidence for common superconducting and pseudogap phase diagrams of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54, N 10. – P. 6909–6912.

8. А.с. 17521150 СССР, МКИ Н 01 L39/24, Н 01В12/00. Способ обработки сверхпроводника / Чуйко А.А., Алексеенко Б.В., Галушко А.П., Горелов Б.М. и др. // №4765638/25; Заявл. 08.12.89; Оpubл. 01.04.92, 6 с.
9. Коррелляция критической температуры и структурных изменений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при облучении малыми флюенсами быстрых нейтронов / Адонкин В.Т., Алексеенко Б.В., Горбик П.П., Горелов Б.М. и др. // Физика тверд. тела. – 1993. – Т. 35, № 6. – С. 1427–1431.
10. А.с. 17521151 СССР, МКИ Н 01 L39/24, Н 01В12/00.– Способ обработки сверхпроводника. / Чуйко А.А., Алексеенко Б.В., Букалов А.В., Галушка А.П. и др. // №4765638/25; Заявл. 08.12.89; Оpubл. 01.04.92, 6 с.
11. Pushka M.J., Nieminen R.M. Theory of positrons in solids and on solid surfaces // Rev. Mod. Phys. – 1994. – V. 66, N 3. – P. 841–898.
12. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляции для изучения строения вещества / Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 1. – С. 67–83.
13. Горелов Б.М. Коллективное дефектообразование в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ под действием адсорбированных молекул воды // Журн. эксперим. и теор. физики. – 1999. – Т. 116, № 8 (2). – С. 586–603.
14. Subthreshold defect formation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors at nonuniform heating of electron gas / Adonkin V.T., Gorelov B.M., Ogenko V.M. et al. // Chemistry, Physics and Technol. Surf. – 2002. – N 7. – P. 69–81.
15. Defect formation in the intermediate layers of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors depending on oxygen content / Adonkin V.T., Gorelov B.M., Ogenko V.M. et al. // Chemistry, Physics and Technol. Surf. – 2002. – N 8. – P. 177–189.
16. Pells J.P. Radiation effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. - Harwell. United Kingdom. Atomic Energy– 1989. – P. 1–17.
17. Chrisey D., Summers G.P. Radiation effect in the high T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. – 1989. – V. 43, N 1. – P. 50–54.
18. Low flux neutron irradiation of ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Mezzetti E., Menetti B., Abbattista F. et al. // Nuovo Chim. D. – 1990. – V. 3, N 5. – P. 1017–1020.
19. Cost J.R., Willis J.O., Tompson J.D., Peterson D.E. Fast neutron irradiation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 4. – P. 1563–1568.
20. Parkin D.M. Radiation effects in high temperature superconductors // Metallurg. and Mater. Trans. – 1990. – V. 21, N 5. – P. 1015–1019.
21. Sauerzopt F.M. Anisotropic flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: The evidence of defect size and density as determined from neutron irradiation // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57, N 17. – P. 10989–10991.
22. Fuger R., Eisterer M., Hengstberger F., Weber H.W. Influence of neutron irradiation on high temperature superconducting coating conductors // Phys.C: Supercond. – 2008. – V. 468, N 15–20. – P. 1647–1651.
23. Frischhertz M.C., Kirk M.A., Farmer J., Weber H.W. Defect cascades produced by neutron irradiation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors // Phil. Mag. A. – 1993. – V. 67. – P. 1347–1355.
24. Zhou W., Thomes J.M., Jefferson D.A., Dines P. Microstructural irregularities in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // J. Phys. F. – 1987. – V. 17, N 8. – P. 173–177.
25. Neutron irradiation studies on Y-123 thick films deposited by liquid phase epitaxy on single crystal substrates / Voster V., Sun Y.F., Weber H.W. et al. // Physica. C: Supercond. – 2003. – V. 399, N 3–4. – P. 120–128
26. Ultrasound stimulated ordering effects in the Y–Ba–Cu–O system / Lysenko V.N., Adonkin V.T., Dyakin V.V. et al. // Superconductivity. – 1992. – V. 5, N2. – P. 341–344.
27. Brandt W. Positron dynamics in solids // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 5, N 1. – P. 1–23.

28. Исследование структуры эпоксидных полимеров методом аннигиляции позитронов / Буленков П.А., Жердяев Ю.В., Лапин В.В. и др. // Хим. физика. – 1983. – № 1. – С. 126–128.
29. Swiatkowski W. Dyfusja positronow w metalu i efekty uwarunkowane tym procesem // Acta Universitatis. Matematyka, Fizyka, Astronomia. – 1982. – N 39. – P. 3–96.
30. Jensen K.O., Nieminen R.M., Pushka M.J. Positron states in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – V. 1, N 2. – P. 3727–3732.
31. Maninen M., Nieminen R., Hautioarvi P., Apronen J. Electrons and positrons in metal vacancies // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12, N 10. – P. 4012–4022.
32. Systematic positron studies of high temperature superconductivity: neutron irradiated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / Lui X., Wang S.J., Sundar C.S. et al. // Mat. Sci. Forum. – 1992. – V. 105–110. – P. 755–758.
33. Roth C., Heger G., Schweis P. Copper deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Physica. C. – 1988. – V. 152, N 4. – P. 329–334.
34. Вишняков А.В. Нестехиометрия, дефекты структуры и свойства фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Высокотемпературная сверхпроводимость. – Ленингр. отд.: Машиностроение. – 1990. – С. 377–404.
35. Jensen K.O. Local density calculation of positron annihilation in metals // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – V. 1, N 51. – P. 10595–10602.
36. Кирсанов В.В., Мусин Н.Н., Шамарина Е.И. Пороговые энергии смещения в ВТСП. Порог для кислорода и меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Сверхпроводимость. – 1994. – Т. 7, № 3. – С. 427–435.
37. Baetzold R.C. Atomistic simulation of ionic and electronic defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38, N 11. – P. 11304–11312.
38. Дегтяренко Н.Н., Елесин В.Ф., Мельников В.Л. Расчет парциальных смещений атомов ВТСП под действием высокоэнергетических частиц // Сверхпроводимость. – 1990. – Т. 3, № 10. – С. 2516–2525.
38. Garber P.J., Kinsly R.R. Neutron cross section. Brookhaven National Associated Universities. – 1976. – V. 11 curves.
40. Optical studies of the *a*, *b*, and *c*- axis charge dynamic in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ / Cooper S.L., Reznik D., Kotz A. et al. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47, N 13. – P. 8233–8248.
41. Optical study of *c* -axis charge dynamics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: Carriers self-confinement in the normal and superconductivity states / Tajima S., Schutzmann J., Miyamoto S. et al. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55, N 9. – P. 6051–6060.
42. Мисочко О.В. Электронное комбинационное рассеяние света в высокотемпературных сверхпроводниках // Успехи физ. наук. – 2003. – Т. 173, № 4. – С. 385–405.
43. Бакунцева М.В., Горелов Б.М., Васильев М.А., Мишук О.А. Перенос дефектов в высокотемпературном сверхпроводнике $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ под действием γ -облучения // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т. 24, № 1. – С. 41–52.
44. Бакунцева М.В., Горелов Б.М., Мишук О.А. Адсорбция воды и ее влияние на элементный состав $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т. 25, № 1. – С. 67–80.

ПОЗИТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ОПРОМІНЕНИХ МАЛИМИ ФЛЮЕНСАМИ ШВИДКИХ НЕЙТРОНІВ

Б.М. Горєлов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

У високотемпературному надпровіднику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0$) при опроміненні флюенсами $\phi \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ швидких нейтронів в проміжних шарах реалізується інтенсивне підпорогове дефектоутворення, при якому число утворених дефектів більш ніж в 10^3 разів перевищує кількість радіаційних дефектів, створених за рахунок ударного механізму. Дефектоутворення виявляється, коли $\phi > 10^{11} \text{ см}^{-2}$, та характеризується створенням переважно катіонних дефектів Ba та Cu1, зниженням електронної густини в проміжних шарах і супроводжується немонотонним зменшенням концентрації кластерів вакансій. Запропонований підпороговий механізм утворення дефектів, пов'язаний з розпадом колективних збуджень, число яких росте в нерівноважному стані електронної густини при нейтронному опроміненні.

POSITRON SPECTROSCOPY OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR IRRADIATED WITH LOW FLUENCIES OF FAST NEUTRONS

B.M. Gorelov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

The intensive subthreshold defect formation occurs in the intermediate layers of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0$) high temperature superconductor under neutron irradiation with low fluencies of $10^{11} < \phi \leq 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The number of defects created due to the low energy mechanism more than 10^3 times exceeds the content of radiation defects formed owing to the impact mechanism. The subthreshold defect formation reveals in a decrease of the electron density in the intermediate layers with nonmonotone lowering concentration of vacancy clusters. The behavior of electron density is caused by formation of Ba and Cu1 cation defects and their accumulation in the thin surface layer of crystals. It is supposed that the subthreshold defect formation is related to the decay of collective excitations stimulated in the non equilibrium state of electron density under the neutron irradiation.