Влияние электронного облучения на структуру и свойства сверхпроводника MgB₂

© А.А. Блинкин, В.В. Деревянко, А.Н. Довбня, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, И.Н. Шляхов

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт" Национальной академии наук Украины, 61108 Харьков, Украина

E-mail: finkel@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2006 г.)

Приводятся результаты изучения влияния облучения BCS-сверхпроводника MgB₂ небольшими дозами $(0 \le \Phi t \le \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2})$ электронов со средней энергией $\overline{E} \sim 10 \text{ MeV}$ на параметры кристаллической решетки, интенсивность и ширину дифракционных линий, температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c и температурную зависимость сопротивления в нормальном состоянии $\rho(T)$. На основании результатов структурных исследований установлены закономерности процессов дефектообразования в Mg-и В-подрешетках MgB₂ в зависимости от флюенса электронов: на начальной стадии облучения преимущественно образуются вакансии в Mg-подрешетка, затем в В-подрешетке; при флюенсах $\Phi t \ge \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ вакансии образуются в обеих подрешетках. Характер эволюции электрофизических свойств (T_c , $\rho_{273 \text{ K}}$, остаточное сопротивление $RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}}$, параметры зависимости $\rho(T)$) при облучении электронами согласуются с установленными закономерностями образования радиационных дефектов в кристаллической решетке MgB₂.

PACS: 74.62.Ph, 74.70.Ad

1. Введение

Сверхпроводимость диборида магния MgB₂ была открыта в начале 2001 г. [1]. Интерес к изучению кристаллической структуры и физических свойств диборида магния в сверхпроводящем и нормальном состояниях обусловлен наряду с перспективами его широкого практического применения в сильноточной технике следующими обстоятельствами: 1) MgB₂ обладает наиболее высокой критической температурой $T_c \sim 39 \, {
m K}$ из всех известных в настоящее время сверхпроводников, сверхпроводимость которых обусловлена механизмом электрон-фононного взаимодействия Бардина-Купера-Шриффера (BCS) [2]; 2) в случае MgB₂ впервые, по-видимому, реализуется давно предсказанная теоретически [3], но ранее экспериментально не наблюдавшаяся модель двущелевой проводимости (two gaps model) [4].

В слоистой гексагональной кристаллической решетке MgB_2 (пространственная группа $D_{6h}^1 - P \frac{6}{mmm}$) плотноупакованные гексагональные слои атомов магния чередуются с графитоподобными (honeycomb) слоями атомов бора [5]. В рамках модели двущелевой сверхпроводимости диборида магния постулируется существование двух различных *s*-волновых сверхпроводящих щелей (большой Δ_{σ} и малой Δ_{π}) на различных участках поверхности Ферми. Величины этих энергетических щелей существенно различны: для трехмерных (3D) π -связей между слоями атомов В и Мg имеет место "малая" щель $\Delta_{\pi}(0) \sim 2.4 \pm 0.1$ meV, для двумерных (2D) σ -связей В-В — "большая щель" $\Delta_{\sigma}(0) \sim 7.1 \pm 0.4$ meV (см., например [6–8]). С реализацией явления двухщелевой проводимости в соединении MgB₂, очевидно, согласуется характер состава и структуры этого сверхпроводника: в его состав входят "тяжелые" атомы ${}_{12}\text{Mg}^{27}$ (основное состояние $2p^63s^2$, атомный радиус $r_{\text{Mg}} \sim 1.54$ Å) и "легкие" атомы ${}_5\text{B}^{11}$ (основное состояние $2s^22p$, $r_{\text{B}} \sim 0.89$ Å), существенно различаются по атомной массе, размерам и строению электронных оболочек.

Согласно существующим представлениям (см., например, [9]), источником относительно высокой критической температуры MgB2 служит сильное электронфононное BCS-взаимодействие, основную роль в котором играют высокая частота колебаний "легких" атомов бора в В-слоях кристаллической решетки и связанные с этими колебаниями ангармонические E_{2g}-фононные моды. Очевидно, что любые нарушения структуры диборида магния должны приводить к изменению свойств этого сверхпроводника в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Действительно, даже при относительно слабом воздействии на структуру MgB₂ путем изотермического отжига при умеренно высокой температуре $(\sim 900^{\circ} \text{C})$ удалось обнаружить заметные эффекты изменения критической температуры, электропроводности и параметров кристаллической решетки [10].

Известно, что весьма эффективным способом воздействия на кристаллическую структуру и электронные свойства металлических и оксидных высокотемпературных сверхпроводников является облучение нейтронами, заряженными частицами и γ -квантами (см., например, [11,12]). В течение нескольких лет, прошедших со времени открытия сверхпроводимости MgB₂, проводились достаточно обширные исследования по облучению нейтронами [13–16], протонами [17,18], тяжелыми ионами [19,20], электронами [21] и γ -квантами [22]. Сразу же подчеркнем, что в большинстве исследований, как правило, использовали достаточно высокие дозы облучения $(5 \cdot 10^{17} \le \Phi t \le 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2})$. Оценка уровня радиационных повреждений при облучении высокой дозой тепловых нейтронов $\Phi t \sim 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ дает более 10 dpa (dpa (displacement per atom) — число смещений на атом), при этом критическая температура T_c понижается от ~ 38 до $\sim 5 \text{ K}$ [13]. В то же время, например, при облучении протонами со средней энергией $\overline{E} = 1 \text{ MeV}$ уровень радиационных повреждений не превышает 0.01 dpa, и T_c понижается незначительно [17]. Рентгеноструктурные исследования показали, что облучение высокими дозами тепловых нейтронов приводило к заметному росту параметров кристаллической решетки MgB₂ [13,15,16].

Отметим, что при высоких дозах облучения в результате процессов рекомбинации точечных радиационных дефектов могут образовываться протяженные дефекты, размеры которых соизмеримы с длиной когерентности ξ [22,23]. Эти дефекты могут служить эффективными центрами пиннинга в MgB₂ (см., например [17,24]).

Наличие точечных дефектов приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов и как следствие к изменению кинетических свойств (в частности, электропроводности) и фундаментальных параметров сверхпроводимости (в первую очередь критической температуры T_{c} [16]). Очевидно, при малых дозах облучения, т.е. при низкой концентрации точечных дефектов, вероятность протекания процессов рекомбинации этих дефектов относительно невелика. Кроме того, ввиду существенного различия атомных масс и строения электронных оболочек ионизированных атомов ₁₂Mg²⁷ и ₅B¹¹, а также энергий связи Мд-Мд, Мд-В и В-В сама вероятность появления точечных дефектов в подрешетках магния и бора элементарной ячейки соединения MgB2 может оказаться различной.¹ Это означает, что при малых дозах облучения возникает потенциальная возможность изучения влияния процессов разупорядочения в различных подрешетках на свойства диборида магния в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Последнее обстоятельство, по-видимому, открывает новые возможности для изучения природы двущелевой сверхпроводимости MgB₂.

В связи с изложенным целью настоящей работы является изучение влияния облучения электронами со средней энергией $\overline{E} \sim 10 \,\text{MeV}$ при флюенсах $0 \leq \Phi t \leq \sim 5 \cdot 10^{16} \,\text{cm}^{-2}$ на структурные характеристики облученных образцов сверхпроводника MgB₂: параметры кристаллической решетки, интенсивность и ширину дифракционных линий, критическую температуру T_c и ширину сверхпроводящего перехода ΔT_c , температурную зависимость электросопротивления R(T) при $T > T_c$.

2. Образцы и методы исследования

Процесс синтеза образцов диборида магния описан нами ранее [10,26]. Порошки магния и бора чистотой ~ 99% смешивали в стехиометрическом соотношении, полученную смесь измельчали и дополнительно перемешивали при помощи мельницы-ступки "Pulverizette". Из смеси компонентов прессовали таблетки диаметром $\sim 8 \,\mathrm{mm}$, которые потом загружали в контейнер. Контейнер помещали в камеру высокого давления, камеру откачивали и заполняли аргоном под давлением $\sim 10^6$ Ра во избежание испарения легколетучего магния при синтезе MgB₂. Синтез производили при температуре 900°C в течение 2h. Полученные таблетки измельчали в порошок. На рентгенограмме порошка (дифрактометр ДРОН-УМ1, СиКа-излучение) наблюдается характерная система дифракционных линий диборида магния с параметрами кристаллической решетки $a = 3.0854 \pm 0.0001$ Å, $c = 3.5268 \pm 0.0001$ Å, c/a = 1.1431. Содержание примесных фаз (Mg, MgO) не превышало 1-2%.

Из одной партии порошка MgB_2 в строго идентичных условиях прессовали образцы размером $\sim 3 \times 3 \times 20 \,\mathrm{mm}$ для облучения и последующих исследований электрофизических свойств. Полученные образцы спекали в атмосфере аргона при 950°C в течение нескольких минут, а затем отжигали при 900°C в течение 2 h. При помощи проводящего клея на образцы наносили низкоомные Аg-контакты.

Эксперименты по облучению образцов сверхпроводника MgB_2 проводились при комнатной температуре на электронном линейном ускорителе ЛУ-10 Национального научного центра "Харьковский физикотехнический институт" Украины [27]. Было проведено десять циклов облучения электронами со средней энергией $\overline{E} = 10$ MeV; в каждом цикле доза облучения Φt составляла ~ 5.3 $\cdot 10^{15}$ cm⁻².

Одновременно облучали несколько пар идентичных образцов MgB₂. После каждого цикла облучения на "основных" образцах с Ад-контактами проводили электрофизические измерения, а затем они вновь подвергались облучению. От образцов-"свидетелей" после каждого цикла облучения отделяли части, которые затем измельчали в порошок для проведения рентгеноструктурных исследований, после чего эти образцы также поступали на следующий цикл облучения.

Электросопротивление образцов MgB_2 в интервале температур ~ 20-275 К измерялось с помощью приборно-программного измерительного комплекса, созданного на основе криогенератора RGD-210 (Leybold) [28]. Датчиком температуры служил платиновый термометр сопротивления.

Структурные исследования и электрофизические измерения, как правило, проводились непосредственно после облучения электронами для минимизации влияния возможных эффектов старения [17] на результаты исследования.

¹ Возможность селективного удаления атомов определенного сорта из двух- или многоатомных соединений посредством атомных смещений рассмотрена в работе [25].

3. Результаты исследований

3.1. Структурные исследования. В экспериментах по облучению образцов сверхпроводника MgB₂ заметного изменения фазового состава не наблюдалось.

На рис. 1,2 представлены результаты измерений параметров кристаллической решетки образцов MgB₂, прошедших облучение электронами при $0 \le \Phi t \le 5.3 \cdot 10^{16}$ сm⁻². Для зависимостей $a(\Phi t), c(\Phi t), c(\Phi t), c_a(\Phi t)$ и объема элементарной ячейки ("молекулярного объема") $V_{cell}(\Phi t)$ наблюдаются следующие закономерности: 1) при увеличении флюенса электронов Φt в целом имеет место тенденция к слабому росту параметра c и уменьшению параметра a, росту осевого отношения $\frac{c}{a}$ и уменьшению объема элементарной ячейки V_{cell} ; 2) на фоне монотонного хода кривых $a(\Phi t), c(\Phi t), V_{cell}(\Phi t)$ и $\frac{c}{a}(\Phi t)$ в диапазоне доз облучения $0 \le \Phi t \le 5 \cdot 19^{16}$ сm⁻² при $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15}$ сm⁻² (первый цикл облучения) параметры $a, c, \frac{c}{a}$ и V_{cell} скачкообразно изменяются (скачки a и V_{cell} отрицательны, скачки c и $\frac{c}{a}$ положительны).



Рис. 1. Зависимость параметров решетки *а* и *с* сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами с энергией $\overline{E} \sim 10$ MeV.



Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки V_{cell} и осевого отношения c/a сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами с энергией $\overline{E} \sim 10 \text{ MeV}$.



Рис. 3. Зависимость ширины дифракционных линий (100) и (110) сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами.



Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей дифракционных линий I_{110}/I_{100} сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами.

Кроме того, в результате облучения имеет место заметное изменение профиля и интенсивности дифракционных линий.

На рис. З представлены зависимости полной ширины на половине высоты дифракционного максимума (FWHM) линий (100) и (110) от флюенса электронов. Наблюдается общая тенденция к сужению дифракционной линии (100) и уширению линии (110). При $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15}$ cm⁻² (первый цикл облучения) на зависимостях FWHM(Φt) наблюдаются явно выраженные скачки — отрицательный для линии (100) и положительный для линии (110).

На рис. 4 представлена дозовая зависимость соотношения интенсивностей дифракционных линий (110) и (100) ($\frac{I_{110}}{I_{100}}$, где I_{hkl} — площадь под дифракционным отражением от плоскости (h, k, l)). На фоне общей

Число циклов облучения	<i>T</i> _c , K	ΔT_c ,K	$ ho_{273 \mathrm{K}},$ m $\Omega \cdot \mathrm{cm}$	$RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}}$	Коэффициенты уравнения $rac{ ho(T)}{ ho_{273 m K}}=lpha+eta T^{ u}$		
$(\Phi t = n \cdot 5.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2})$					α	$eta \cdot 10^5 \mathrm{K}^{- u}$	ν
0	38.85	0.12	325.48	2.127	0.4439 ± 0.0005	1.2873 ± 0.0369	1.9056 ± 0.0048
1	38.71	0.12	352.94	2.169	0.4333 ± 0.0006	0.7367 ± 0.0227	2.0077 ± 0.0055
2	38.81	0.10	270.89	2.254	0.4163 ± 0.0007	0.5131 ± 0.0221	2.0792 ± 0.0069
3	38.74	0.09	272.86	2.269	0.4116 ± 0.0007	0.5754 ± 0.0220	2.0605 ± 0.0065
4	38.72	0.10	273.02	2.271	0.4032 ± 0.0007	0.9010 ± 0.0293	1.9812 ± 0.0057
5	38.72	0.09	272.08	2.268	0.4081 ± 0.0007	0.7094 ± 0.0257	2.0238 ± 0.0066
6	38.73	0.10	273.36	2.275	0.4095 ± 0.0008	0.6255 ± 0.0256	2.0460 ± 0.0069
10	38.63	0.10	273.07	2.298	0.4031 ± 0.0007	0.5749 ± 0.0220	2.0609 ± 0.0064

Электрофизические свойства облученных образцов MgB2

тенденции к росту величины $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при повышении Φt наблюдается скачок $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-2}$.

3.2. Электрофизические свойства. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов сверхпроводника MgB₂, облученных электронами с дозами $0 \le \Phi t \le 5.3 \cdot 10^{16}$ cm⁻², представлены на рис. 5. В первую очередь обращает на себя внимание существенное отличие хода зависимости $\rho(T)$ для образца, получившего дозу облучения $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15}$ cm⁻², от аналогичных зависимостей для других образцов: наклон кривой $\rho(T)$ для этого образца явно сильнее, чем в случаях $\Phi t = 0$ и $\Phi t \gtrsim 5 \cdot 10^{15}$ cm⁻².



Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов сверхпроводника MgB₂, прошедших облучение электронами. Цифры около кривых указывают на число циклов облучения $n \ (\Phi t = n \cdot 5.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2})$. Начало отсчета каждой следующей кривой сдвинуто на 50 m $\Omega \cdot$ cm.

Результаты измерений критической температуры и ширины сверхпроводящего перехода облученных электронами образцов сверхпроводника MgB₂ представлены на рис. 6 (в виде "усов" на этом рисунке показана не погрешность измерений, а величина ширины перехода ΔT_c , погрешность же в определении середины перехода δT_c не превышает 0.01–0.02 K) и в таблице. На фоне тенденции к снижению T_c наблюдается явно выраженный "отрицательный скачок" на зависимости $T_c (\Phi t)$ при $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15}$ сm⁻², ширина сверхпроводящего перехода ΔT_c от флюенса электронов практически не зависит.



Рис. 6. Зависимость критической температуры T_c сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами. В виде "усов" показана величина ширины сверхпроводящего перехода ΔT_c .

Остаточное электросопротивление $(RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}})$ образцов MgB₂ заметно возрастает в диапазоне доз облучения $0 \le \Phi t \le 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и при дальнейшем облучении слабо зависит от флюенса электронов (рис. 7). Напротив, дозовая зависимость удельного сопротивления $\rho_{273 \text{ K}}$ обнаруживает резкое уменьшение между первым и вторым циклами облучения (см. таблицу).

Температурная зависимость электросопротивления облученных образцов соединения MgB₂ при 50–273 К



Рис. 7. Зависимость остаточного электросопротивления $RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}}$ сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами.

адекватно (коэффициент корреляции $R^2 > 0.99$) описывается степенной функцией (см., например [29,30])

$$\frac{\rho(T)}{\rho_{273\,\mathrm{K}}} = \alpha + \beta T^{\nu}.\tag{1}$$

Зависимость параметров уравнения (1) от флюенса электронов Φt представлена в таблице. Видно, что параметр α , величина которого обратно пропорциональна величине остаточного электросопротивления $RRR = \frac{\rho_{273 \, \text{K}}}{\rho_{50 \, \text{K}}}$, быстро уменьшается в результате первого и второго циклов облучения $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, а затем остается практически постоянным. Параметр β , характеризующий наклон кривой температурной зависимости электросопротивления, ведет себя аналогичным образом, однако скачок на зависимости $\beta(\Phi t)$ выражен гораздо сильнее, чем на зависимости $\alpha(\Phi t)$. Во всем диапазоне доз облучения $0 \le \Phi t \le 5.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ величина показателя степени ν в уравнении для температурной зависимости электросопротивления (1) остается постоянной: $\nu = 2.02 \pm 0.02$.

4. Обсуждение результатов

4.1. Эволюция кристаллической структуры при облучении. Из результатов изучения структурных эффектов в облученном сверхпроводнике MgB₂, представленных на рис. 1–4, видно, что на всех зависимостях $a(\Phi t)$, $c(\Phi t)$, $V_{cell}(\Phi t)$, $c/a(\Phi t)$, FWHM₁₀₀(Φ)t, FWHM₁₁₀(Φt) и $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ (Φt) наблюдаются три участка.

1) В интервале $0 \le \Phi t \le \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ имеют место уменьшение параметра *a* и объема элементарной ячейки $V_{\text{cell}}(\Phi t)$, рост параметра *c* и отношения осей *c/a*, рост отношения интенсивностей дифракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}}$, сужение линии (100) и расширении линии (110) при

2) В области ~ $5 \cdot 10^{15} \le \Phi t \le ~ 1 \cdot 10^{16} \,\mathrm{cm}^{-2}$ наблюдаются рост *a* и V_{cell}, уменьшение *c* и *c/a*, уменьшение отношения интенсивностей дифракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}}$, расширение линии (100) и сужение линии (110) при росте дозы облучения электронами.

3) В интервале $\Phi t \ge \sim 1 \cdot 10^{16} \, \mathrm{cm}^{-2}$ сохраняются те же тенденции изменения структурных характеристик, что и на первом участке, однако зависимости структурных характеристик от флюенса электронов выражены гораздо слабее.

Очевидно, что наиболее информативными являются результаты измерения зависимости отношения интенсивностей дифракционных линий от дозы облучения электронами (рис. 4). Действительно, для гексагональной кристаллической решетки соединения MgB₂ с базисом {Mg(0, 0, 0), B($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$), B($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$)} интенсивность дифракционных линий I_{hkl} (см., например [31]) равна

$$I_{hkl} = PLG \cdot H \cdot F_{hkl}^2, \tag{2}$$

где PLG — произведение геометрических множителей, зависящих от угла дифракции (брэгговского угла) $2\vartheta_{hkl}$, H — множитель повторяемости (число эквивалентных кристаллографических плоскостей (hkl)), $F_{hkl} = \sum_{j=1}^{t} f_j \exp[-2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]$ — структурная амплитуда (амплитуды атомного (ионного) рассеяния $f_j(\frac{\sin \vartheta_{hkl}}{\lambda}) = f_{Mg}(f_{Mg^{2+}})$ или $f_B(f_{B^-})$, λ — длина волны рентгеновских лучей, x_i , y_i , z_i — координаты атомов в кристаллической решетке), которая существенно зависит от индексов отражающих плоскостей (hkl).

Как нетрудно показать, структурная амплитуда F_{hkl} в уравнении (2) в случае кристаллической решетки типа MgB₂ (пр. гр. $D_{6h}^1 - P \frac{6}{mmm}$) может принимать следующие четыре значения:

при h + 2k = 3n, l = 2m

$$F_{hkl} = f_{Mg^{2+}} + 2f_{B^-}, \qquad (3a)$$

при $h + 2k = 3n \pm 1$, l = 2m

$$F_{hkl} = f_{Mg^{2+}} - f_{B^-},$$
 (3b)

при
$$h + 2k = 3n$$
, $l = 2m \pm 1$

$$F_{hkl} = f_{Mg^{2+}} - 2f_{B^-}, \qquad (3c)$$

при
$$h + 2k = 3n \pm 1$$
, $l = 2m \pm 1$

$$F_{hkl} = f_{Mg^{2+}} + f_{B^-}, \qquad (3d)$$

где *n* и *m* — целые числа.

Хотя абсолютные значения интенсивности дифракционных линий I_{hkl} в условиях различных дифракционных экспериментов (т.е. в данном случае при рентгенографировании серии облученных образцов сверхпроводника MgB₂), как правило, не могут быть измерены с достаточно высокой точностью, отношение интенсивностей отражений от двух различных плоскостей $\binom{I_{h_1k_1l_1}}{I_{h_2k_2l_2}}$ в этих условиях определяется с относительно небольшой погрешностью. В соответствии с формулами (3a)–(3d) отношение интенсивностей двух достаточно сильных дифракционных линий (110) и (100) $\binom{I_{110}}{I_{100}}$ должно быть весьма чувствительным к характеру заполнения позиций кристаллической решетки MgB₂ атомами (точнее, ионами) магния и бора, а также вакансиями. Действительно, как нетрудно показать,

$$\frac{I_{110}}{I_{100}} = C \left[\frac{f_{\mathrm{Mg}^{2+}} \left(\frac{\sin \vartheta_{110}}{\lambda_{\mathrm{Cu}\kappa_{\alpha}}} \right) + 2f_{\mathrm{B}^{-}} \left(\frac{\sin \vartheta_{110}}{\lambda_{\mathrm{Cu}\kappa_{\alpha}}} \right)}{f_{\mathrm{Mg}^{2+}} \left(\frac{\sin \vartheta_{100}}{\lambda_{\mathrm{Cu}\kappa_{\alpha}}} \right) - f_{\mathrm{B}^{-}} \left(\frac{\sin \vartheta_{100}}{\lambda_{\mathrm{Cu}\kappa_{\alpha}}} \right)} \right]^{2}, \quad (4)$$

где *С* — постоянная.

Как отмечалось, при облучении двух- или многокомпонентных твердых тел заряженных частицами, нейтронами и т. п. возможны процессы селективного удаления атомов определенного сорта из их кристаллических решеток [25]. При облучении сверхпроводника MgB_2 в результате образования пар Френкеля в различных подрешетках ([Mg] и {B}) кристаллической решетки, очевидно, теоретически возможно появление следующих типов нарушения идеального заполнения подрешеток: 1) образование вакансий в подрешетке магния (схематически $[Mg_{1-x}]{B_2}$; 2) образование вакансий в подрешетке бора $[Mg]{B_{2(1-x/2)}}$; 3) обмен позициями атомов магния и бора $[Mg_{1-x}B_x]{B_{2(1-x/2)}Mg_x}$; 4) образование вакансий в обеих подрешетках $[Mg_{1-x}]{B_{2(1-x/2)}}$.

При возникновении различных дефектов характер зависимости отношения интенсивностей $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ от "параметра дефектности" *x* оказывается существенно различным (рис. 8).



Рис. 8. Зависимость отношения интенсивностей дифракционных линий I_{110}/I_{100} соединения MgB₂ от "параметра дефектности" *x* для различных типов дефектов. *I* — образование вакансий в подрешетке магния: [Mg_{1-x}]{B₂}, *2* — образование вакансий в подрешетке бора: [Mg]{B_{2(1-x/2)}}, *3* — обмен позициями атомов магния и бора: [Mg_{1-x}B_x]{B_{2(1-x/2)}}, *4* — образование вакансий в обеих подрешетках: [Mg_{1-x}]{B_{2(1-x/2)}}.

Сопоставление результатов математического моделирования, представленных на рис. 8, с поведением полученной экспериментально дозовой зависимости отношения интенсивностей дифракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}} (\Phi t)$ (рис. 4) дает возможность сделать некоторые заключения о характере радиационных дефектов, возникающих в сверхпроводнике MgB₂ на разных стадиях облучения электронами.

1) Наблюдающийся на начальной стадии облучения $(0 \le \Phi t \le 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2})$ сильный рост величины отношения $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ может быть обусловлен тремя различными процессами: а) образованием вакансий в Mg-подрешетке (кривая *1* на рис. 8); b) одновременным образованием вакансий в обеих подрешетках (кривая *4*); c) обменом позициями атомов Mg и B (кривая *3*).

Последний процесс, скорее всего, маловероятен изза существенных различий величин атомных радиусов магния и бора (см. выше). Наиболее вероятен, повидимому, процесс преимущественного возникновения радиационных дефектов — пар Френкеля — в подрешетке, образованной "тяжелыми" атомами магния, в результате которого в Mg-подрешетке образуются вакансии.

2) Уменьшение величины отношения $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ на второй стадии облучения (~ 5 · 10¹⁵ $\leq \Phi t \leq \sim 1 \cdot 10^{16}$ cm⁻²), как видно из рис. 8, можно связать только с одним процессом — появлением вакансий в подрешетке, образованной "легкими" атомами бора (кривая 2).

3) И наконец, слабый рост величины отношения $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ на третьей стадии облучения ($\Phi t \ge \sim 1 \cdot 10^{16} \,\mathrm{cm}^{-2}$) (по сравнению с ходом зависимости $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ (Φt) на первой стадии облучения) может быть обусловлен протеканием процесса дефектообразования одновременно в двух подрешетках решетки соединения MgB₂ (кривая 4). Очевидно, что только последний процесс наблюдается при облучении сверхпроводника MgB₂ большими дозами нейтронов или заряженных частиц, хотя и при этом вероятность появления радиационных дефектов в подрешетках магния и бора, по-видимому, различна. Так, уменьшение заселенности Мg-позиций (по отношению к заселенности В-позиций) наблюдалось при облучении MgB₂ высокими дозами нейтронов [32].

Естественно, что во всех случаях речь может идти лишь о преимущественных механизмах дефектообразования при облучении сверхпроводника MgB₂ и диапазоны существования различных механизмов могут перекрываться. Кроме того, все процессы радиационного разупорядочения MgB₂ протекают на фоне процесса диссоциации этого соединения на элементы (MgB₂ = Mg + 2B). Изменения интенсивности дифракционных линий, связанные с этим процессом, обусловлены изменениями величин факторов атомного (ионного) рассеяния $f_i(\frac{\sin \vartheta_{hkl}}{2})$

$$f_{\rm Mg^{2+}} < f_{\rm Mg}, \qquad f_{\rm B^-} > f_{\rm B}.$$
 (5)

Как показывает расчет, изменения отношения $\frac{I_{110}}{I_{100}}$, связанные с частичной диссоциацией сверхпроводника MgB₂, крайне незначительны и не влияют на ход зависимостей $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ (Φt).

Характер зависимостей $a(\Phi t)$, $c(\Phi t)$, $V_{cell}(\Phi t)$, $c/a(\Phi t)$ (рис. 1, 2), судя по имеющимся данным о влиянии дефектов и стехиометрии на величину параметров кристаллической решетки сверхпроводника MgB₂ [33,34], не противоречит приведенной выше схеме образования радиационных дефектов, хотя, строго говоря, данные указанных работ не несут никакой информации о характере заполнения подрешеток атомами Mg и B, а также вакансиями.

Тенденция к уширению дифракционных линий сверхпроводника MgB² при увеличении дозы облучения (рис. 3) свидетельствует о повышении общего уровня дефектности образцов [10,35,36]. По-видимому, появление особенностей на зависимостях FWHM(Φt) при $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{15}$ сm⁻² согласуется с изменением характера дефектообразования (см. выше).

4.2. Изменение электрофизических свойств при облучении. Отметим прежде всего, что вся совокупность электрофизических свойств образнов сверхпроводника MgB₂, облученных электронами с энергией $\overline{E} \sim 10$ MeV (высокие значения сопротивления в нормальном состоянии $\rho_{273 \text{ K}}$, низкие значения остаточного электросопротивления $RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}}$ и практически постоянная величина показателя $\nu \rightarrow 2$ в степенном уравнении для температурной зависимости электросопротивления (1)), соответствует случаю "грязного предела" [10]. В этом случае, как известно [16,37,38], превалирует перенос заряда по двумерным σ -связям В–В.

Очевидно, что из всех обнаруженных эффектов эволюции электрофизических свойств сверхпроводника MgB₂ при облучении электронами (нерегулярная зависимости величины параметра β в уравнении (1), характеризующего наклон кривой температурной зависимости электросопротивления, остаточного электросопротивления и сопротивления в нормальном состоянии, от флюенса электронов Φt ; скачкообразное уменьшение критической температуры T_c на начальной стадии облучения электронами ($0 \le \Phi t \le \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ сm}^{-2}$)) наиболее существенным является последний эффект.

Появление "отрицательного пика" на зависимости $T_c(\Phi t)$ хорошо согласуется с полученными в работе данными об изменении характера заселенности подрешеток Mg и B: образование вакансий в Mg-подрешетке, сопровождающееся ростом параметра *c* и уменьшением параметра *a*, на начальной стадии облучения и образование вакансий в B-подрешетке, сопровождающееся ростом параметра *c*, на второй стадии облучения. Согласно существующим представлениям, значение T_c в первую очередь определяется длиной двумерной σ -связи B–B ($r_{\text{B-B}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$) в кристаллической решетке сверхпроводника MgB₂: уменьшение длины σ -

связи приводит к понижению критической температуры [39-41].

Очевидно, что резкое возрастание остаточного сопротивления $RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}}$ в диапазоне доз облучения $0 \leq \Phi t \leq \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 7) обусловлено ростом общего уровня дефектности при изменении характера заселенности подрешеток Mg и B.

Довольно слабые изменения величин $\rho_{273 \text{ K}}$, $RRR = \frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{50 \text{ K}}}$ и T_c при "больших" дозах облучения ($\Phi t > \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), очевидно, согласуются с наблюдающимся небольшим изменением отношения интенсивностей диффракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ (рис. 4) и других структурных параметров (рис. 1–3) на этой стадии облучения, свидетельствующим об одновременном образовании дефектов в обеих подрешетках сверхпроводника MgB₂.

5. Заключение

Основным результатом настоящей работы является установление того обстоятельства, что при облучении сверхпроводника MgB₂ высокоэнергетическими электронами имеет место существенное изменение заселенности подрешеток магния и бора, о чем в первую очередь свидетельствует изменение интенсивности рентгеновских дифракционных линий. При малых дозах облучения процессы дефектообразования протекают в основном последовательно: на начальной стадии облучения преимущественно образуются вакансии в Мд-подрешетке, а затем — в В-подрешетке. Результаты изучения дозовых зависимостей параметров кристаллической решетки, критической температуры, остаточного электросопротивления и т.п. полностью согласуются с развиваемыми представлениями о селективном удалении атомов магния и бора из кристаллической решетки сверхпроводника MgB₂ на различных стадиях облучения.

Появление характерного "пик-эффекта" в дозовой зависимости критической температуры сверхпроводника MgB₂ позволяет высказать предположение о возможности протекания электронного топологического перехода (ЭТП) в результате изменения параметров кристаллической решетки и заселенности подрешеток этого сверхпроводника при облучении относительно малыми дозами электронов. ЭТП в сверхпроводнике MgB₂ наблюдали при приложении высокого гидростатического давления (см., например, [42,43]) или при легировании в таких системах, как $Mg_{1-x}Al_xB_2$ [44] и $Mg_{1-x}Sc_xB_2$ [45]. Как известно (см., например, [38]), для двущелевого сверхпроводника наличие недиагонального $\sigma - \pi$ -межзонного спаривания приводит к заметным изменениям Т_с вблизи ЭТП. Судя по сходству эффектов, наблюдаемых при приложении высокого давления, при легировании и при облучении MgB2 малыми дозами электронов, ЭТП связан с изменением топологии поверхности Ферми σ-зоны от двумерной к трехмерной [46,47].

Список литературы

- J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Nature 410, 63 (2001).
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schriefer. Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [3] H. Suhl, B.T. Matthias, L.R. Walker. Phys. Rev. Lett. 3, 552 (1959).
- [4] A.Y. Liu, I.I. Mazin, J. Kortus. Phys. Rev. Lett. 87, 087005 (2001).
- [5] V. Russel, R. Hirst, F.A. Kanda, A.J. King. Acta Cryst. 6, 870 (1953); M. Jones, R. Murch. J. Am. Chem. Soc. 76, 1434 (1954).
- [6] I.M. Iavarone, G. Karapetov, A.E. Koshelev, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, D.G. Hinks, W.N. Kang, E.-M. Choi, H.J. Kim, H.-J. Kim, S.I. Lee. Phys. Rev. Lett. 89, 187 002 (2002).
- [7] I.K. Yanson, Yu.G. Naidyuk. ΦΗΤ 30, 355 (2004).
- [8] A.M. Cucolo, F. Bobba, F. Giubileo, D. Roditchev. Physica A 339, 112 (2004).
- [9] P.C. Canfield, G.W. Crabtree. Phys. Today 56, 34 (2003); A. Floris, G. Profeta, N.N. Lathiotakis, M. Lüders, M.A.L. Marques, C. Franchini, E.K.U. Gross, A. Continenza, S. Massidda. Phys. Rev. Lett. 94, 037 004 (2005).
- [10] А.А. Блинкин, В.В. Деревянко, В.Н. Головин, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель. ФТТ 47, 1546 (2005).
- [11] В.А. Финкель. Структура сверхпроводящих соединений. Металлургия, М. (1983).
- [12] V.F. Zelenskij, I.M. Neklyudov, Yu.T. Petrusenko, A.N. Sleptsov, V.F. Finkel. Physica C 153–155, 850 (1988).
- [13] А.Е. Карькин, В.И. Воронин, Т.В. Дьячкова, Н.И. Кадырова, А.П. Тютюник, В.Г. Зубков, Г. Зайнулин, М.В. Садовский, Б.Н. Гощицкий. Письма в ЖЭТФ 73, 640 (2001).
- [14] Y. Wang, F. Bouquet, I. Sheikin, P. Toulemonde, B. Revaz, M. Eisterer, H.W. Weber, J. Hinderer, A. Junod. J. Phys.: Cond. Matter 15, 883 (2003).
- [15] R.H.T. Wilke, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, J. Farmer, S.T. Hannabs. Cond-mat/0507185.
- [16] M. Putti, V. Braccini, C. Ferdeghini, F. Gatti, P. Manfrinetti, D. Marrè, A. Palenzona, I. Pallecchi, C. Tarantini, I. Sheikin, H.U. Aebersold, E.B. Lehmann. Appl. Phys. Lett. 86, 112 503 (2005); M. Putti, V. Braccini, C. Ferdeghini, I. Pallecchi, A.F. Siri, F. Gatti, P. Manfrinetti, A. Palensona. Phys. Rev. B 70, 052 509 (2004).
- [17] Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, G.K. Perkins, M. Polichetti, T.J. Tate, R. Gwilliam, A.D. Calpin. Nature **411**, 561 (2001); G.K. Perkins, Y. Bygoslavsky, A.D. Calpin, J. Moore, T.J. Tate, R. Gwilliam, J. Jun, S.M. Kazakov, L.F. Cohen. Supercond. Sci. Technol. **17**, 232 (2004); J.D. Moore, G.K. Perkins, A.D. Calpin, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, L.F. Cohen. Phys. Rev. B **71**, 224 509 (2005).
- [18] E. Mezzetti, D. Botta, R. Cherubini, A. Chiodoni, R. Gelbaldo, G. Ghigo, G. Giunchi, R. Gozzelno, B. Minetti. Physica C 372–376, 1277 (2002).
- [19] N. Chikumoto, A. Yamamoto, M. Konczykowski, M. Murakami. Physica C 378–381, 466 (2002).
- [20] A. Talapatra, S.K. Bandyopadhyay, P. Sen, P. Barat. Condmat/0408175.
- [21] S. Okayasu, H. Ikeda, R. Yoshizaki. Physica C 378–381, 462 (2002); S. Okayasu, M. Sasase, K. Hojou, Y. Chimi, A. Iwase, H. Ikeda, R. Yoshizaki, T. Kambara, H. Sato, Y. Hamatani, A. Maeda. Physica C 382, 104 (2002).
- [22] M.M.A. Sekkina, K.M. Eisabawy. Physica C 377, 411 (2002).

- [23] M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, B. Birajder, O. Eibl, H.W. Weber. Phys. Rev. B 69, 054 510 (2004).
- [24] M. Eisterer. Phys. Stat. Sol. (c) 2, 1606 (2005).
- [25] Б.А. Гурович, Д.И. Долгий, Е.А. Кулешова, Е.П. Велихов, Е.Д. Ольшанский, А.Г. Домантовский, Б.А. Аронзон, Е.З. Мейлихов. УФН 171, 105 (2001).
- [26] A.A. Blinkin, V.N. Golovin, V.V. Derevyanko, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. Functional Mater. 9, 239 (2002).
- [27] A.N. Dovbnya, M.I. Ayzatsky, I.E. Biller, V.N. Boriskin, V.A. Kushnir, V.V. Mitrochenko, V.A. Popenko, Yu.D. Tur, V.L. Uvarov, E.S. Zlunitsyn, A.I. Zykov. Proc. of Particle Accelerator Conf. 3, 3810 (1997).
- [28] В.В. Торяник, В.А. Финкель, В.В. Деревянко. Физика и химия обраб. материалов 5, 55 (1995).
- [29] X.H. Chen, Y.S. Wang, Y.Y. Xue, R.L. Meng, Y.Q. Wang, C.W. Chu. Phys. Rev. B 65, 024 502 (2002).
- [30] J.M. Rowell. Supercond. Sci. Technol. 16, R17 (2003).
- [31] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982).
- [32] A.E. Kar'kin, V.I. Voronin, T.V. D'yachkova, A.P. Tyutyunik, V.G. Zubkov, G. Zaĭnulin, B.N. Goshchitskii. Cond-mat/0103344.
- [33] Y.Y. Xue, R.L. Meng, B. Lorenz, J.K. Meen, Y.Y. Sun, C.W. Chu. Physica C 377, 7 (2002).
- [34] D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S. Short. Physica C 382, 166 (2002).
- [35] A. Serquis, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, J.Y. Coulter, J.Y. Huang, J.O. Willis, D.E. Peterson, F.M. Mueller, N.O. Moreno, J.D. Thompson, V.F. Nesterenko, S.S. Indrakanti. J. Appl. Phys. 92, 351 (2002).
- [36] X.Z. Liao, A. Serquis, Y.T. Zhu, D.E. Peterson, F.M. Mueller, H.F. Xu. Supercond. Sci. Technol. 17, 1026 (2004).
- [37] I.I. Mazin, O.K. Andersen, O. Jepsen, O.V. Dolgov, J. Kortus, A.A. Golubov, A.B. Kuz'menko, D. van der Marel. Phys. Rev. Lett. 89, 107 002 (2002).
- [38] I.I. Mazin, V.P. Antropov. Physica C 385, 49 (2003).
- [39] S. Li, T. White, C.Q. Sun, Y.Q. Fu, J. Plevert, K. Lauren. J. Phys. Chem. B 108, 16 415 (2004).
- [40] X. Wan, J. Dong, H. Weng, D.Y. Xing. Phys. Rev. B 65, 012 502 (2002).
- [41] C. Li, L. Hua. Chinese Phys. Lett. 20, 1128 (2003).
- [42] J.J. Betouras, V.A. Ivanov, F.M. Peeters. Eur. Phys. J. B 31, 349 (2003).
- [43] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin. Physica C 385, 117 (2003).
- [44] W.H. Xie, D.C. Xue. J. Phys.: Cond. Matter 13, 11679 (2001).
- [45] S. Agrestini, C. Metallo, M. Filippi, L. Simonelli, G. Campi, C. Sanipoli, E. Liarokapis, S. De Negri, M. Giovannini, A. Saccone, A. Latini, A. Bianconi. Phys. Rev. B 70, 134 514 (2004).
- [46] A. Bianconi, D. Di Castro, S. Agrestini, G. Campi, N.L. Saini, A. Saccone, S. De Negri, M Giovannini. J. Phys.: Cond. Matter 13, 7383 (2001); S. Agrestini, G. Zangari, N.L. Saini, A. Saccone, D. Di Castro, M. Giovannini, G. Profeta, A. Gontinenza, G. Satta, S. Massidda, A. Cassetta, A. Pifferi, M. Colapietra. Phys. Rev. B 65, 174 515 (2002).
- [47] A. Carrington, R.J. Meeson, J.R. Cooper, L. Balicas, N.E. Hussey, E.A. Yelland, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, S.M. Kazakov, J. Karpinski. Phys. Rev. Lett. **91**, 037 003 (2003).