

02,07,11

Радиационные повреждения при облучении BCS-сверхпроводника MgB_2 электронами высокой энергии

© А.А. Блинкин, В.В. Деревянко, Т.В. Сухарева, В.Л. Уваров, В.А. Финкель, Ю.Н. Шахов, И.Н. Шляхов

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“

НАН Украины,

Харьков, Украина

E-mail: finkel@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 11 мая 2010 г.

В окончательной редакции 5 июля 2010 г.)

Приводятся результаты изучения влияния облучения двухщелевого BCS-сверхпроводника MgB_2 высокими дозами ($0 \leq \Phi t \leq 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) электронов со средней энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$ на температуру и ширину перехода в сверхпроводящее состояние, температурную зависимость электросопротивления в нормальном состоянии, параметры кристаллической решетки и интенсивность дифракционных линий. При повышении дозы электронного облучения Φt обнаружены следующие эффекты: снижение критической температуры T_c и увеличение ширины сверхпроводящего перехода ΔT_c , уменьшение величины „остаточного электросопротивления“ $\frac{\rho_{273K}}{\rho_{40K}}$, понижение величин параметров a и c гексагональной кристаллической решетки, а также величины отношения интенсивности дифракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}}$. На основании полученных результатов установлено, что основным видом радиационных повреждений при облучении BCS-сверхпроводника MgB_2 электронами высокой энергии является образование вакансий в В-подрешетке, следствием которого является сужение большой энергетической щели Δ_σ на поверхности Ферми.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект STCUN P424).

1. Введение

Диборид магния MgB_2 был впервые синтезирован более полувека тому назад [1]. В состав MgB_2 входят „тяжелые“ атомы $^{12}Mg^{27}$ (основное состояние — $2p^6 3s^2$, атомный радиус $r_{Mg} \sim 1.54 \text{ \AA}$) и „легкие“ атомы ^{11}B (основное состояние — $2s^2 2p$, $r_B \sim 0.89 \text{ \AA}$), существенно различающиеся по атомной массе, размерами и строению электронных оболочек. Вскоре была определена кристаллическая структура этого соединения [2]: в слоистой гексагональной кристаллической решетке MgB_2 [структурный тип C16 (AlB_2)], пространственная группа $D_{6h}^1 - P \frac{6}{mmm}$] плотноупакованные гексагональные слои атомов магния чередуются с „графитоподобными“ слоями атомов бора.

Сверхпроводимость MgB_2 была открыта в начале XXI века [3]. Установлено, что сверхпроводимость MgB_2 обусловлена механизмом электрон-фононного взаимодействия Бардина–Купера–Шриффера (BCS) [3,4]; максимально высокое для BCS-сверхпроводников значение $T_c \sim 40 \text{ K}$ связано с высокой частотой колебаний „легких“ атомов бора в В-слоях кристаллической решетки [5].

Принципиально важно то, что развитая еще в конце 50-х годов XX столетия модель двухщелевой сверхпроводимости [6,7] практически впервые реализуется в

случае MgB_2 [8]. Как известно, в рамках двухщелевой модели постулируется существование двух различных s -волновых сверхпроводящих щелей — большой Δ_σ и малой Δ_π — на разных участках поверхности Ферми. Величины этих энергетических щелей для MgB_2 существенно различны: при $T = 0 \text{ K}$ для трехмерных (3D) π -связей между слоями атомов В и Mg — „малая щель“ $\Delta_\pi(0) \sim 2 \text{ meV}$, для двумерных (2D) σ -связей В–В — „большая щель“ $\Delta_\sigma(0) \sim 7 \text{ meV}$ (см., например, [9–12]).

Двухщелевой характер сверхпроводимости диборида магния приводит к особой актуальности вопроса о роли дефектов кристаллической решетки в эволюции свойств этого сверхпроводника в нормальном и сверхпроводящем состояниях: наличие дефектов того или иного типа, очевидно, может по-разному влиять на характер π - и σ -связей, т.е. на величину обеих энергетических щелей.

Существуют две возможности введения дефектов в Mg- и В-подрешетки MgB_2 : замена элементов и разупорядочение при облучении сверхпроводника заряженными частицами. Возможности замены элементов в решетке MgB_2 крайне ограничены из-за определяющей роли размерного фактора — различия атомных радиусов Mg, В и заменяющих элементов [13], фактически речь идет только о нескольких достаточно эффективных схемах замещения, позволяющих заместить достаточно большое количество атомов Mg или В: $Al \rightarrow Mg$ ($Mg_{1-y}Al_yB_2$, $0 \leq y \leq 1.0$), $C \rightarrow B$ ($MgB_{2(1-x)}C_{2x}$, $0 \leq x \leq 0.3$) и, возможно, $Li \rightarrow Mg$, причем во всех случаях имеет место снижение критической температуры T_c и уменьшение параметров кристаллической решетки a и c [14,15].

¹ В естественном („природном“) боре присутствует около 20% изотопа ^{10}B , который, очевидно, играет определенную роль в процессах образования радиационных дефектов при облучении MgB_2 нейтронами из-за протекания ядерной реакции трансмутации $^{10}B + n^1 = ^3Li^1 + ^4He^4(\alpha)$ [$E_{Li} = 0.84 \text{ MeV}$, $E_\alpha = 1.47 \text{ MeV}$].

Гораздо больше возможностей для введения дефектов в решетку открывают различные виды облучения MgB_2 , когда можно варьировать тип частиц (нейтроны, протоны, электроны, тяжелые ионы и пр.), их энергию, дозу облучения (флюенс Φt , где Φ — плотность потока частиц, t — время облучения), температуру облучения и т.п.

Со времени открытия сверхпроводимости MgB_2 проводились достаточно обширные исследования влияния облучения высокими дозами тепловых нейтронов (Φt до 10^{20} cm^{-2}) на структуру, электрофизические, магнитные и другие свойства этого сверхпроводника (см., например, [16–19]). Основные существующие представления о природе радиационных дефектов в двухзонном BCS-сверхпроводнике MgB_2 основываются главным образом на результатах экспериментов по нейтронному облучению.

Отмечали [20] наличие некоторых общих особенностей в проявлении радиационных эффектов, наблюдаемых при облучении двухзонного BCS-сверхпроводника MgB_2 и „низкотемпературных“ однозонных сверхпроводников со структурой A15 (Nb_3Sn , V_3Si и др.) тепловыми нейтронами: сопоставимый уровень снижения критической температуры T_c при эквивалентной дозе нейтронного облучения, наличие корреляции между изменениями T_c и удельного электросопротивления вблизи T_c („остаточного сопротивления“ ρ_0), рост параметра a кубических кристаллических решеток сверхпроводников типа A15, с одной стороны, и анизотропный рост параметров a и c гексагональной решетки MgB_2 ,² с другой стороны. Однако следует полагать, что сходство поведения MgB_2 и сверхпроводников типа A15 при нейтронном облучении не дает достаточно веских оснований для предположений об идентичности радиационных дефектов в этих сверхпроводниках.

Действительно, в результате облучения сверхпроводников типа A15 основным видом достаточно устойчивых радиационных повреждений служат „антиструктурные дефекты“, возникающие в результате обмена местами атомов разных сортов [21], в решетке же MgB_2 возникновение подобных дефектов невозможно из-за большого различия в атомных радиусах Mg и B (см. выше). Единственным общим типом радиационных повреждений в структуре сверхпроводника MgB_2 и сверхпроводников типа A15, казалось бы, является образование пар Френкеля (т.е. вакансии v и собственного междоузельного атома i в подрешетках магния и/или бора [22]). Разупорядочение структуры MgB_2 , т.е. появление точечных дефектов — вакансий и внедренных атомов, — должно приводить к уменьшению длины свободного пробега электронов и к изменению частот свободных колебаний атомов Mg и B и, как следствие, к изменению кинетических и магнитных свойств и фундаментальных параметров сверхпроводимости — критической температуры T_c

² Сходные эффекты наблюдали на образцах MgB_2 , синтезированных на основе как естественного бора [16], так и бора с минимальным содержанием изотопа ${}^5\text{B}^{10}$ (около 0.5 mol.%) [17].

и критических полей H_{c1} и H_{c2} . Необходимо, однако, иметь в виду, что благодаря существенному различию в атомных массах и строении электронных оболочек ионизированных атомов ${}_{12}\text{Mg}^{27}$ и ${}_{5}\text{B}^{11}$, а также энергий одномерных связей Mg–Mg и B–B и двумерной связи Mg–B сама вероятность появления точечных дефектов (вакансий) в подрешетках магния и бора элементарной ячейки соединения MgB_2 может оказаться различной.³

Эволюция системы образующихся в результате облучения точечных (нульмерных) дефектов может приводить к образованию одно-, дву- и трехмерных дефектов. Так, известно, что в результате нейтронного облучения формируются каскады атомных смещений, приводящие к образованию кластеров дефектов.⁴ В частности, при высоких дозах облучения в результате процессов рекомбинации точечных радиационных дефектов могут образовываться протяженные дефекты, размеры которых соизмеримы с длиной когерентности ξ [25], являющиеся эффективными центрами пиннинга магнитного потока в сверхпроводнике MgB_2 . И наконец, образующиеся при облучении MgB_2 тепловыми нейтронами атомы лития и гелия, обладающие высокой энергией (см. выше), могут вносить определенный вклад в процесс разупорядочения кристаллической решетки.

Кроме изучения эффектов, связанных с нейтронным облучением, имеется довольно ограниченное число работ, посвященных исследованию свойств монокристаллов, тонких пленок и поликристаллических образцов MgB_2 , облученных протонами [27,28], альфа-частицами [29], тяжелыми ионами [30,31], электронами [31–34] и γ -квантами [31,34,35], в сверхпроводящем и нормальном состоянии.

Очевидно, что оптимальным видом облучения для решения проблемы установления природы атомных повреждений в BCS-сверхпроводнике MgB_2 является облучение электронами высокой энергии в силу следующих обстоятельств:

- 1) высокая глубина проникновения электронов в MgB_2 приводит к гомогенному распределению радиационных повреждений в исследуемых образцах;
- 2) при электронном облучении вероятность процессов трансмутации элементов практически исключена.

В проведенных ранее экспериментах по влиянию относительно невысоких доз электронного облучения на критическую температуру, электросопротивление и кристаллическую структуру MgB_2 электронами в зависимости от условий облучения наблюдали как эффекты заметного понижения T_c на $\sim 3 \text{ K}$ при $\Phi t \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (средняя энергия электронов $\bar{E} \sim 2.5 \text{ MeV}$, облучение при $T_{\text{ит}} \sim 20 \text{ K}$, измерения T_c без отогрева облученных

³ Возможность селективного удаления атомов определенного сорта из двух- или многоатомных соединений при облучении посредством атомных смещений рассматривали в работах [23,24].

⁴ Отметим, что методом просвечивающей электронной микроскопии наблюдали образование аморфных областей нанометрических размеров в облученных высокой дозой тепловых нейтронов ($\Phi t = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) образцах MgB_2 [26,27].

образцов [33]), так и эффекты крайне незначительно-го понижения T_c при $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ($\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$, облучение при комнатной температуре, последующие измерения T_c [32]). Достаточно сильное влияние малых доз электронов при низкотемпературном облучении MgB_2 на T_c и удельное электросопротивление ρ связывали с высокой концентрацией точечных дефектов и малой вероятностью протекания процессов рекомбинации этих дефектов [33]. При „высокотемпературном“ ($T_{ит} \sim 300 \text{ K}$) облучении, очевидно, возможно одновременное протекание двух процессов: образования и рекомбинации точечных дефектов (в результате отжига при температуре облучения). Наблюдаемые изменения электрофизических и структурных свойств обусловлены в основном вкладом „остаточных“ радиационных повреждений — изменением состава и структуры сверхпроводника в результате селективного удаления атомов Mg или B из кристаллической решетки MgB_2 и, возможно, образованием кластеров дефектов. В пользу подобного сценария возникновения и эволюции радиационных повреждений в MgB_2 свидетельствует появление аномалий в ходе зависимостей критической температуры T_c , электросопротивления в нормальном состоянии ρ , параметров кристаллической решетки и других структурных характеристик от дозы электронного облучения Φt [32].

Очевидно, что для установления природы радиационных повреждений в двухщелевом BCS-сверхпроводнике MgB_2 необходимо исследование влияния достаточно высоких доз электронного облучения на свойства этого сверхпроводника в сверхпроводящем и нормальном состояниях. Иными словами, необходимо накопление достаточного числа „остаточных“ радиационных повреждений для того, чтобы можно было надежно судить относительно их природы.

В связи с изложенным выше целью настоящей работы является изучение влияния облучения электронами со средней энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$ при флюенсах $0 \leq \Phi t \leq \sim 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ на структурные характеристики — параметры кристаллической решетки и интенсивность дифракционных линий, на критическую температуру T_c и ширину сверхпроводящего перехода ΔT_c , а также на температурные зависимости удельного электросопротивления ρ сверхпроводника MgB_2 . Мы полагаем, что проведение подобного исследования позволит установить как природу радиационных повреждений в MgB_2 при электронном облучении, так и причины различий во влиянии различных видов облучения на свойства этого сверхпроводника.

2. Образцы и методы исследования

2.1. Синтез и рентгеноструктурный анализ образцов MgB_2 . Процесс синтеза образцов диборида магния описан нами ранее [36,37]. Порошки магния и бора чистотой $\sim 99\%$ смешивали в стехиометрическом соотношении, полученную смесь измельчали и

дополнительно перемешивали при помощи мельницы-ступки „Pulverizette“. Из смеси компонентов прессовали образцы размерами $\sim 2 \times 2 \times 20 \text{ mm}$. Прессованные образцы отжигали в атмосфере очищенного аргона под давлением $\sim 10^6 \text{ Pa}$ при температуре 900°C в течение двух часов. При помощи проводящего клея на образцы наносили низкоомные Ag-контакты.

Полученные образцы измельчали в порошок. На дифрактограмме порошка (рентгеновский дифрактометр ДРОН-УМ1, CuK_α -излучение) наблюдается характерная система дифракционных линий MgB_2 . Количество примесных фаз (MgB_4 , MgO) не превышало 1–2%.

Таким же образом, т.е. на измельченных в порошок образцах, исследовали структуру сверхпроводника MgB_2 после облучения электронами.

2.2. Облучение образцов MgB_2 . Эксперименты по облучению образцов сверхпроводника MgB_2 электронами проводили при комнатной температуре на линейном ускорителе электронов ЛУ-10 Национального научного центра „Харьковский физико-технический институт“ Национальной академии наук Украины [38]. Основные параметры ускорителя ЛУ-10: средняя энергия электронов $\bar{E} = 10 \text{ MeV}$, длительность импульса $\tau = 3.5 \mu\text{s}$, средний ток пучка $\bar{I} \leq 1000 \mu\text{A}$, мощность пучка $W = 10 \text{ kW}$. Одновременно облучали несколько пар идентичных образцов MgB_2 .

После каждого цикла облучения на „основных“ образцах с Ag-контактами проводили электрофизические измерения (см. далее), а затем они вновь подвергались облучению. От образцов-„свидетелей“ после каждого цикла облучения отделяли кусочки, который затем измельчали в порошок для проведения рентгеноструктурных исследований, после чего эти образцы также поступали на последующий цикл облучения.

2.3. Электрофизические исследования MgB_2 . Электросопротивление образцов MgB_2 в диапазоне температур $\sim 20\text{--}275 \text{ K}$ измеряли в автоматическом режиме с помощью приборно-программного измерительного комплекса, созданного на основе криогенератора RGD-210 (Leybold) [39]. Датчиком температуры служил платиновый термометр сопротивления.

3. Влияние дефектов на интенсивность дифракционных линий MgB_2

Как было показано ранее [32], основным „инструментом“ для установления характера радиационных повреждений кристаллической решетки MgB_2 является измерение зависимости интенсивности различных дифракционных линий от дозы облучения электронами. Действительно, для гексагональной кристаллической решетки соединения MgB_2 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} — площадь под дифракционным

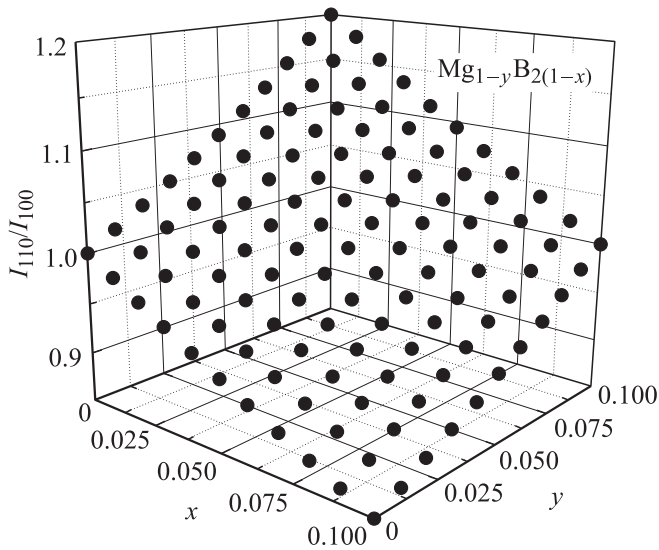


Рис. 1. Влияние концентрации вакансий в подрешетках магния и бора на отношение интенсивностей дифракционных линий I_{110}/I_{100} сверхпроводника $Mg_{1-y}B_{2(1-x)}$ в $CuK\alpha$ -излучении (расчет).

отражением от плоскости (hkl) (см., например, [40])

$$I_{hkl} \sim PLG \cdot H \cdot F_{nkl}^2, \quad (1)$$

где PLG — произведение геометрических множителей, зависящих от угла дифракции 2ϑ , H — множитель повторяемости [число эквивалентных кристаллографических плоскостей (hkl)], $F_{nkl} = \sum_{j=1}^t f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$ — 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_j, y_j, z_j — координаты атомов в кристаллической решетке, существенно зависит от индексов отражающих плоскостей (hkl) . Так, отношение интенсивностей двух достаточно сильных дифракционных линий (110) и (100) ($\frac{I_{110}}{I_{100}}$) должно быть весьма чувствительными к характеру заполнения позиций кристаллической решетки MgB_2 ионами магния и бора, а также решеточными вакансиями. Действительно, как нетрудно показать,

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

где C — постоянная.

Результаты математического моделирования зависимости величины $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ от концентрации вакансий в Mg- и B-подрешетках $Mg_{1-y}B_{2(1-x)}$, где x — доля вакансий в B-подрешетке, y — доля вакансий в Mg-подрешетке, представлены на рис. 1.

Теоретически для соединения MgB_2 при образовании дефектов (вакансий) в подрешетках магния и бора

$[MgB_2 \rightarrow Mg_{1-y}B_{2(1-x)}]$ возможны три качественно различные ситуации:

1) образование вакансий в подрешетке магния — величина $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ растет при увеличении концентрации вакансий y (геометрический образ — сечение поверхности $x-y-\frac{I_{110}}{I_{100}}$ плоскостями, параллельными плоскости $y=0-\frac{I_{110}}{I_{100}}$),

2) образование вакансий в подрешетке бора — величина $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ уменьшается при увеличении концентрации вакансий x (сечение поверхности $x-y-\frac{I_{110}}{I_{100}}$ плоскостями, параллельными плоскости $x=0-\frac{I_{110}}{I_{100}}$),

3) образование эквивалентного числа вакансий в обеих подрешетках, $y=2x$ — величина $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ остается постоянной (сечение поверхности $x-y-\frac{I_{110}}{I_{100}}$ плоскостями, параллельными плоскости $x=2x-\frac{I_{110}}{I_{100}}$).

Более общим случаем является возникновение неравного числа вакансий Mg- и B-подрешетках $Mg_{1-x}B_{2(1-x)}$ (сечение поверхности $x-y-\frac{I_{110}}{I_{100}}$ плоскостью, параллельной оси $\frac{I_{110}}{I_{100}}$). Ситуация, при которой возникают „антиструктурные дефекты“, т.е. происходит частичный обмен местами атомов магния и бора, должна сопровождаться ростом величины $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при увеличении концентрации подобных дефектов, однако, как отмечалось выше, вероятность процесса обмена местами атомов Mg и B исчезающе мала из-за больших различий в величинах атомных радиусов.

Результаты математического моделирования широко использовались в настоящей работе при интерпретации экспериментальных данных о влиянии электронного облучения на структуру сверхпроводника MgB_2 .

4. Результаты экспериментальных исследований

4.1. Изучение электрофизических свойств облученных образцов. Для иллюстрации на рис. 2 представлены некоторые из полученных в работе кривых температурных зависимостей относительного сопротивления $\frac{\rho_T}{\rho_{273}}(T)$ облученных образцов MgB_2 . Наблюдается заметная зависимость величин $\frac{\rho_T}{\rho_{273\text{ К}}}(T)$ MgB_2 в нормальном состоянии от дозы облучения электронами Φt . При увеличении Φt наблюдаются две явно выраженные тенденции:

1) увеличение скачка сопротивления $\frac{\rho_{T_c}}{\rho_{273\text{ К}}}$ при переходе в сверхпроводящее состояние,

2) уменьшение наклона кривых $\frac{\rho_T}{\rho_{273\text{ К}}}(T)$.

На основании подобных зависимостей определяли электрофизические свойства облученных образцов сверхпроводника MgB_2 в нормальном и сверхпроводящем состояниях.

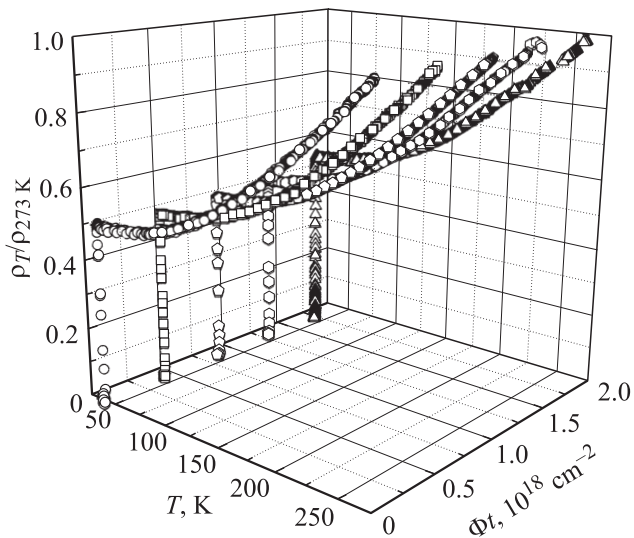


Рис. 2. Температурные зависимости относительного электро-сопротивления $\frac{\rho T}{\rho_{273\text{ K}}}(T)$ образцов MgB₂ при различных дозах облучения электронами со средней энергией $\bar{E} \sim 10$ MeV при комнатной температуре.

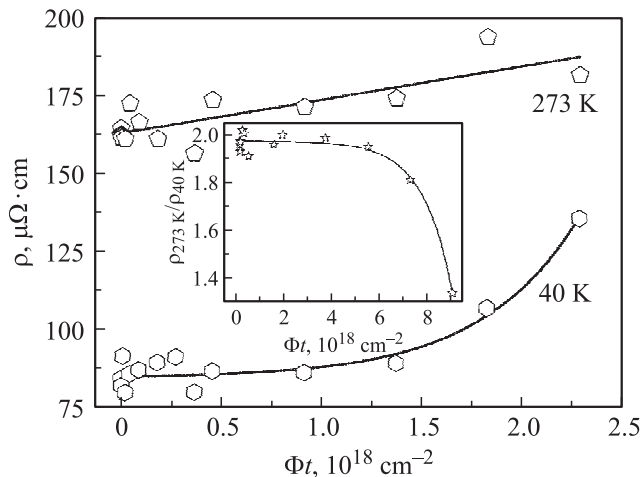


Рис. 3. Зависимости удельного электро-сопротивления образцов сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами с энергией $\bar{E} \sim 10$ MeV при $T = 40$ и 273 K. На вставке — зависимость относительного „остаточного электро-сопротивления“ $\rho_{273\text{ K}}/\rho_{40\text{ K}}$ от флюенса электронов Φt .

На рис. 3 представлены кривые $\rho(\Phi t)$ для двух температур: 40 и 273 K. Обращает на себя внимание то немаловажное обстоятельство, что зависимость сопротивления от дозы облучения вблизи T_c значительно сильнее, чем при комнатной температуре. Аналогичные данные, полученные при промежуточных температурах, показывают, что по мере повышения температуры кривизна кривых $\rho(\Phi t)$ уменьшается.

На врезке показана дозовая зависимость относительного „остаточного электро-сопротивления“ $\frac{\rho_{273\text{ K}}}{\rho_{40\text{ K}}}(\Phi t)$. Как видно, величина $\frac{\rho_{273\text{ K}}}{\rho_{40\text{ K}}}$ заметно снижается при увеличении дозы облучения.

На основании кривых температурной зависимости электро-сопротивления исследуемых образцов MgB₂, полученных при различных дозах облучения электронами со средней энергией $\bar{E} = 10$ MeV (часть из этих кривых приведена на рис. 2), построены зависимости температуры и ширины перехода в сверхпроводящее состояние от дозы облучения: $T_c(\Phi t)$ и $\Delta T_c(\Phi t)$ (рис. 4, 5).

Как видно, заметное снижение критической температуры T_c и размытие сверхпроводящего перехода ΔT_c наблюдаются при $\Phi t > \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. При низких дозах облучения имеет место anomalous уменьшение T_c и рост ΔT_c с минимумом (максимумом) при $\Phi t \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Таким образом, качественно воспроизводится ранее обнаруженный эффект [31].

4.2. Структурные исследования облученных образцов. Прежде всего отметим, что на дифрак-

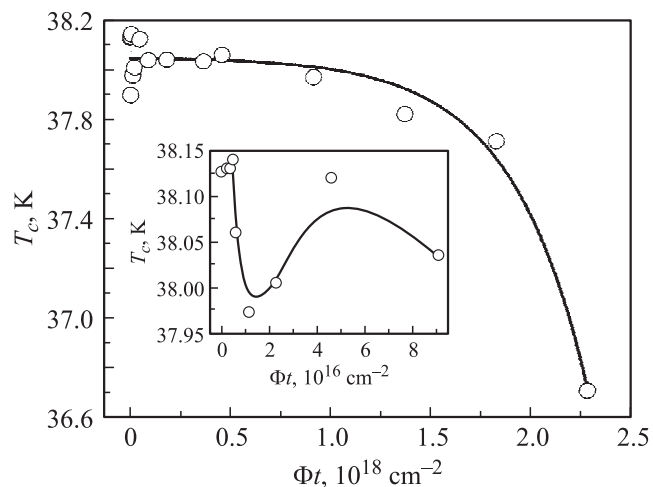


Рис. 4. Зависимость критической температуры T_c сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами со средней энергией $\bar{E} = 10$ MeV. На врезке — зависимость $T_c(\Phi t)$ при $0 \leq \Phi t \leq \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

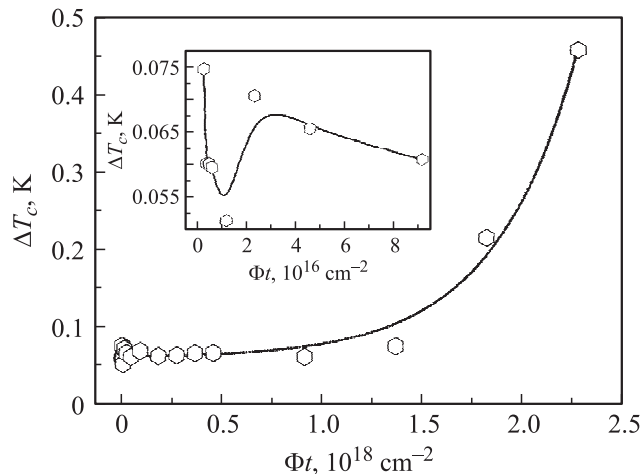


Рис. 5. Зависимость ширины сверхпроводящего перехода ΔT_c сверхпроводника MgB₂ от дозы облучения электронами со средней энергией $\bar{E} = 10$ MeV. На врезке — зависимость $\Delta T_c(\Phi t)$ при $0 \leq \Phi t \leq \sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

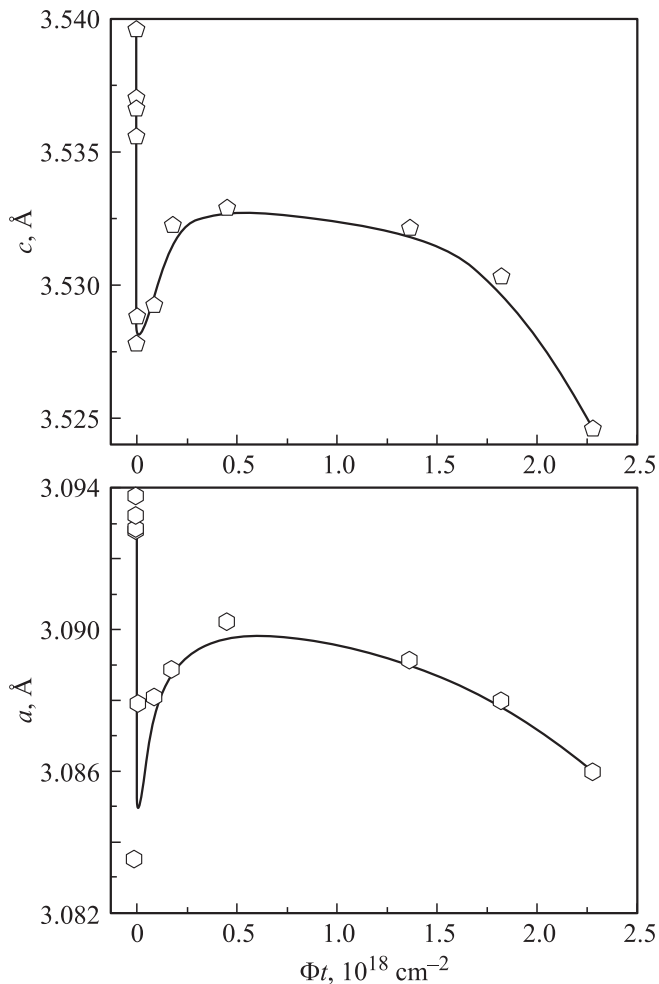


Рис. 6. Зависимость параметров решетки a и c сверхпроводника MgB_2 от дозы облучения электронами с энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$.

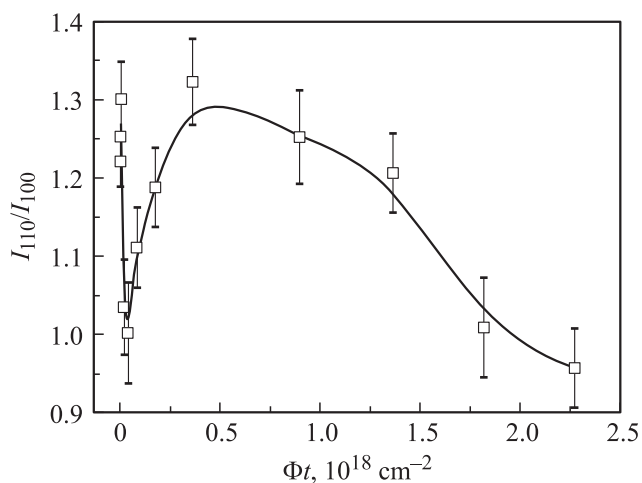


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей дифракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ сверхпроводника MgB_2 от дозы облучения электронами с энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$.

тограммах образцов сверхпроводника MgB_2 , облученных даже максимальной дозой электронов с $\bar{E} = 10 \text{ MeV}$, каких-либо заметных изменений фазового состава не обнаружено.

На рис. 6 представлены результаты измерений параметров кристаллической решетки a и c образцов MgB_2 , облученных электронами при $0 \leq \Phi t \leq \sim 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Наблюдается явно выраженная тенденция к заметному уменьшению параметров a и c гексагональной кристаллической решетки MgB_2 при росте флюенса электронов.⁵ Сразу же подчеркнем, что такой ход зависимости $a(\Phi t)$ и $c(\Phi t)$ при электронном облучении качественно отличается от зависимостей $a(\Phi t)$ и $c(\Phi t)$ при облучении тепловыми нейтронами, когда параметры решетки a и c растут при увеличении Φt [16–20]. Имеет место заметная, хотя и меньшая, чем при нейтронном облучении, анизотропия радиационной деформации кристаллической решетки MgB_2 : уменьшение размеров решетки вдоль гексагональной оси почти вдвое превышает величину эффекта в перпендикулярном направлении.

На рис. 7 представлена дозовая зависимость соотношения интенсивностей дифракционных линий (110) и (100) $[\frac{I_{110}}{I_{100}}(\Phi t)]$.

Несмотря на относительно невысокую точность измерения интенсивности дифракционных линий, удается наблюдать достаточно сильное снижение отношения $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при росте флюенса электронов Φt . На фоне общей тенденции к снижению величины $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при повышении Φt наблюдается „отрицательный скачок“ величины $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ примерно при тех же значениях дозы облучения Φt , при которых имеют место аномалии сверхпроводящих характеристик (рис. 4, 5) и параметров кристаллической решетки (рис. 6).

5. Обсуждение результатов

Переходя к обсуждению полученных в настоящей работе результатов, прежде всего отметим следующее обстоятельство. Во Введении к работе было высказано предположение о том, что для установления природы радиационных повреждений в двухщелевом ВКС-сверхпроводнике необходимо провести исследования влияния достаточно высоких доз электронного облучения на свойства этого сверхпроводника в сверхпроводящем и нормальном состояниях. Проведенные нами ранее исследования [32] влияния относительно низких доз облучения (до $\Phi t \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) электронами со средней энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$ на структуру и свойства MgB_2 позволили обнаружить ряд особенностей в поведении дозовых зависимостей критической температур, удельного электросопротивления, параметров кристаллической решетки, интенсивности дифракционных линий и др. Обнаруженные эффекты связывались с протеканием

⁵ На фоне такого хода кривых $a(\Phi t)$ и $c(\Phi t)$ наблюдаются глубокие „провалы“ в области малых доз облучения.

процессов селективного удаления атомов Mg и B из кристаллической решетки MgB₂ [23,24], т.е. с изменением заселенности Mg- и B-подрешеток на различных стадиях облучения. Появление ряда аномалий, прежде всего характерного отрицательного „пик-эффекта“ в дозовой зависимости критической температуры T_c , свидетельствовало о возможности протекания электронного топологического перехода (ЭТП) в результате уменьшения параметров решетки MgB₂, подобного ЭТП, связанному с приложением высокого гидростатического давления или легирования [41–44]. Подчеркнем, что наличие всех особенностей поведения зависимостей $a(\Phi t)$, $c(\Phi t)$, $\frac{I_{110}}{I_{100}}(\Phi t)$, $T_c(\Phi t)$ и $\Delta T_c(\Phi t)$ качественно воспроизводится и в настоящей работе (рис. 4–7) и в этой связи не требует дальнейшего обсуждения.

В плане решения основной задачи настоящей работы — установления природы радиационных повреждений в двухщелевом BCS-сверхпроводнике MgB₂ — далее рассмотрены исключительно эффекты, связанные с воздействием относительно высоких доз электронного облучения ($0 \leq \Phi t \leq \sim 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) на структуру и свойства двухщелевого BCS-сверхпроводника MgB₂.

Основные результаты, полученные в работе, а именно

- 1) существенное снижение критической температуры T_c и ширины ΔT_c сверхпроводящего перехода сверхпроводника MgB₂ при повышении дозы облучения Φt (рис. 4, 5).

- 2) заметное понижение величины относительного „остаточного электросопротивления“ $\frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{40 \text{ K}}}$ при повышении Φt (врезка на рис. 3),

- 3) заметное уменьшение величин параметров a и c гексагональной кристаллической решетки при повышении Φt (рис. 6),

- 4) снижение величины отношения интенсивности дифракционных линий $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при повышении Φt (рис. 7), дают, очевидно, достаточно оснований для обоснованных суждений о природе радиационных дефектов в двухщелевом BCS-сверхпроводнике MgB₂.

Прежде всего сравним результаты облучения MgB₂ высокоэнергетичными электронами с результатами облучения другими частицами — нейтронами, протонами, альфа-частицами, тяжелыми ионами и γ -квантами (см. Введение):

- 1) снижение критической температуры T_c при повышении Φt при облучении всеми видами частиц,

- 2) заметное понижение величины $\frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{40 \text{ K}}}$ при повышении Φt при облучении всеми видами частиц,

- 3) при нейтронном облучении заметное и при этом явно выраженное анизотропное увеличение величин параметров a и c гексагональной кристаллической решетки при повышении Φt (для других видов облучения, насколько нам известно, дозовые зависимости параметров решетки ранее не изучались),

- 4) изменение интенсивности дифракционных линий в зависимости от Φt (ранее не изучалось).

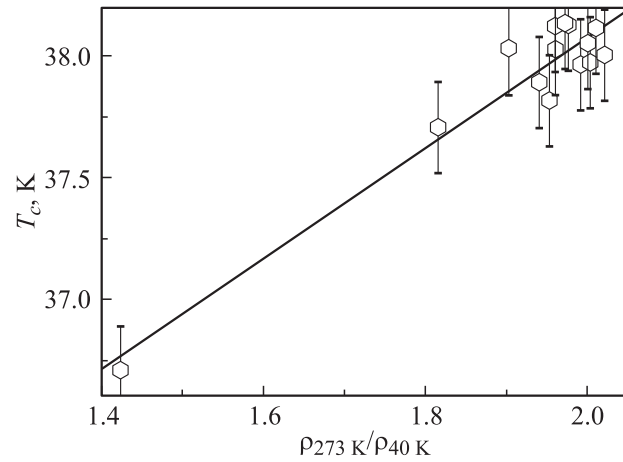


Рис. 8. Зависимость критической температуры T_c от относительного „остаточного электросопротивления“ $\rho_{273 \text{ K}}/\rho_{40 \text{ K}}$ сверхпроводника MgB₂, облученного электронами с энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$.

Как видно, снижение T_c и повышение „остаточного электросопротивления“ в результате облучения MgB₂ — эффекты, качественно не зависящие от вида облучения. Кроме того, независимо от вида облучения имеет место наличие явно выраженной корреляции между величинами T_c и $\frac{\rho_{273 \text{ K}}}{\rho_{40 \text{ K}}}$, подобной полученной в настоящей работе при облучении электронами с энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$ (рис. 8).

Наличие этих эффектов указывает лишь на рост концентрации радиационных повреждений в MgB₂ при повышении дозы любого вида облучения.

Различие в „знаке“ изменения параметров кристаллической решетки MgB₂ при облучении достаточно высокими дозами тепловых нейтронов (рост a и c , сильная анизотропия радиационной деформации решетки: $\Delta c \gg \Delta a$) и электронов (уменьшение a и c , слабая анизотропия) связано, очевидно, со следующими обстоятельствами. Возникновение пар Френкеля, естественно, имеет место при любом виде облучения, но при электронном облучении процессы эволюции вакансий и собственных внедренных атомов не осложняются никакими ядерными реакциями; в случае же нейтронного облучения в процессе эволюции этих нульмерных дефектов участвуют также и другие точечные дефекты, возникающие при облучении — атомы ${}^3\text{Li}^7$ и ${}^2\text{He}^4$ (см. выше). Уменьшение параметров a и c при возрастании флюенса электронов с энергией $\bar{E} \sim 10 \text{ MeV}$, очевидно, является следствием возникновения вакансий в подрешетках Mg и/или B кристаллической решетки MgB₂; возможность же внедрения атомов Mg и/или B в решетку практически исключена.

Основной вопрос, на который призваны ответить результаты настоящего исследования — это вопрос о типе дефектов, преимущественно возникающих в двухзонном сверхпроводнике MgB₂ при облучении достаточно высокими дозами высокоэнергетичных электронов при

$T > T_c$. Относительно слабое понижение T_c в результате облучения при $T \sim 300$ К по сравнению с результатами облучения при криогенных температурах [33] является следствием рекомбинации значительной части вакансий и внедренных атомов. Рекомбинация точечных дефектов, возникающих при электронном облучении, очевидно, может приводить как (в основном) к их аннигиляции, так и к образованию протяженных дефектов — эффективных центров пиннинга магнитного потока. Действительно, отмечалось повышение критической плотности тока $MgB_2 J_c$ почти вдвое в результате облучения электронами [34].⁶

Сопоставление полученных экспериментальных данных относительно изменения интенсивности дифракционных линий MgB_2 в результате облучения электронами с энергией $\bar{E} \sim 10$ MeV (уменьшение величины $\frac{I_{110}}{I_{100}}$ при росте Φt) (рис. 7) с результатами математического моделирования дифракционных эффектов (рис. 1) указывает на то, что облучение приводит к преимущественному удалению атомов бора из кристаллической решетки MgB_2 . Это заключение хорошо согласуется с результатами расчета энергии дефектов в MgB_2 из первых принципов [45]: энергия образования вакансий в В-подрешетке существенно ниже, чем в Mg-подрешетке. Кроме того, необходимо иметь в виду то, что согласно существующим представлениям [46–48] значение T_c в первую очередь определяется длиной двумерной σ -связи В–В ($r_{В-В} = \frac{a}{\sqrt{3}}$) в решетке MgB_2 , и уменьшение длины σ -связи (кривая $a(\Phi t)$ на рис. 6) приводит к понижению критической температуры.

Таким образом, в результате облучения сверхпроводника MgB_2 высокоэнергетичными электронами образуется дефектная структура типа твердого раствора вычитания $MgB_{2(1-x)}$, для этого вида твердых растворов характерно уменьшение параметров кристаллической решетки при росте концентрации дефектов (вакансий) [49]. Естественными стоками для выбитых из решетки атомов бора могут служить границы зерен поликристаллического материала, а также образующиеся в результате эволюции пар Френкеля дву- и трехмерные дефекты.

Необходимо полагать, что при нейтронном облучении MgB_2 из-за присутствия в облученном материале атомов лития и гелия возможны как замена элементов в решетке ($Mg \rightarrow Li$), так и внедрение атомов He в междоузельное пространство (см., например, [16,45]). В результате облучения MgB_2 тепловыми нейтронами, по-видимому, образуются твердые растворы замещения $Mg_{1-y}Li_yB_2$, для которых возможно как уменьшение, так и увеличение параметров решетки, или внедрения $MgB_2(He)$, для которых возможно только увеличение параметров.

⁶ Надо полагать, что аналогичный сценарий эволюции дефектов имеет место и при облучении MgB_2 γ -квантами, при котором наблюдаются незначительное понижение T_c и рост J_c [35]. Как известно, в результате дезинтеграции γ -квантов образуются электрон-позитронные пары.

6. Заключение

Как отмечалось выше (см. Введение), преимущество использования электронного облучения для установления природы радиационных дефектов в двухщелевом ВCS-сверхпроводнике MgB_2 связано с двумя обстоятельствами: достаточно высокой прозрачностью объекта исследования для электронов, обеспечивающей однородное распределение дефектов, и отсутствием эффектов появления при облучении продуктов каких-либо ядерных реакций. Основным итогом настоящей работы, посвященной исследованию влияния облучения двухщелевого ВCS-сверхпроводника MgB_2 достаточно высокими дозами ($\Phi t \lesssim 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) высокоэнергетичных электронов ($\bar{E} \sim 10$ MeV) при комнатной температуре, является установление характера возникающих радиационных повреждений.

Анализ результатов изучения эволюции кристаллической структуры и свойств MgB_2 при облучении электронами однозначно показал, что конечным результатом электронного облучения является появление и дальнейшее накопление — по мере повышения флюенса электронов — вакансий в В-подрешетке MgB_2 . Уменьшение заселенности В-позиций в „графитоподобных“ слоях В–В кристаллической решетки MgB_2 , очевидно, приводит в первую очередь к снижению энергии двумерных σ -связей В–В, а следовательно, и к сужению „большой“ энергетической щели Δ_σ на поверхности Ферми, с которой связана относительно высокая критическая температура этого сверхпроводника. С появлением подобных радиационных дефектов и их относительной устойчивостью при достаточно высоких температурах ($T \geq 300$ К) связаны обнаруженные в настоящей работе эффекты снижения критической температуры и размытия сверхпроводящего перехода, а также повышения электросопротивления MgB_2 в нормальном состоянии в результате облучения высокоэнергетичными электронами.

Есть все основания полагать, что подобный характер радиационных повреждений ВCS-сверхпроводника MgB_2 имеет место и при других видах облучения (протоны, тяжелые ионы, α -частицы, γ -кванты), однако для окончательного суждения необходимо проведение дальнейших исследований, в первую очередь — с помощью развитого в настоящей работе метода идентификации положения вакансий в кристаллической решетке на основании измерений интенсивности рентгеновских интерференций. Специфика радиационных повреждений при нейтронном облучении MgB_2 , сопровождающемся протеканием ядерной реакции ${}_5B^{10} + {}_0n^1 = {}_3Li^7 + {}_2He^4$, рассмотрена выше (см. раздел 4).

Список литературы

- [1] M.E. Jones, R.E. Marsh. J. Am. Chem. Soc. **76**, 5, 1434 (1954); Л.Я. Марковский, Ю.Д. Кондрашов, Г.В. Капутовская. ДАН СССР **100**, 5, 1095 (1955).
- [2] V. Russel, R. Hirst, F.A. Kanda, A.J. King. Acta Cryst. **6**, 11–12, 870 (1953).

- [3] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [4] S.L. Bud'ko, G. Lapoertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson, P.C. Canfield. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [5] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [6] В.А. Москаленко. *ФММ* **8**, 503 (1959).
- [7] H. Suhl, B.T. Matthias, L.R. Walker. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 552 (1959).
- [8] A.Y. Liu, I.I. Mazin, J. Kortus. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087005 (2001).
- [9] A.M. Cucolo, F. Bobba, F. Giubileo, D. Roditchev. *Physica* **A339**, 1–2, 112 (2004).
- [10] 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**, 187002 (2002).
- [11] I.K. Yanson, Yu.G. Naidyuk. *ФНТ* **30**, 4, 355 (2004).
- [12] 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**, 037004 (2005).
- [13] S.C. Erwin, I.I. Mazin. *Phys. Rev. B* **68**, 132505 (2003).
- [14] O.De la Peña-Seaman, R. de Coss, R. Heid, K.-P. Bohen. *Phys. Rev. B* **79**, 134523 (2009).
- [15] J. Karpinski, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, K. Rogacki, B. Batlogg, R. Puzniak. *Phys. Rev. B* **77**, 214507 (2008).
- [16] R.H.T. Wilke, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, J. Farmer, S.T. Hannabs. *Phys. Rev. B* **76**, 132504 (2006).
- [17] C. Tarantini, H.U. Aebersold, V. Braccini, G. Celentano, C. Ferdeghini, V. Ferrando, U. Gambardella, F. Gatti, E. Lehmann, P. Manfrenti, D. Marré, A. Palenzona, I. Pallecchi, I. Sheikin, A.S. Sin, M. Putti. *Phys. Rev. B* **73**, 134518 (2006); C. Tarantini, H.U. Aebersold, C. Bernini, V. Braccini, C. Ferdeghini, U. Gambardella, E. Lehmann, P. Manfrenti, A. Palenzona, I. Pallecchi, M. Vignolo, M. Putti. *Physica C* **463–465**, 211 (2007).
- [18] V. Ferrando, M. Affonte, D. Daghero, R. Di Capua, C. Tarantini, M. Putti. *Physica C* **456**, 1–2, 144 (2007).
- [19] А.Е. Карькин, В.И. Ворнин, Т.В. Дьячкова, Н.И. Кадырова, А.Р. Гюгюнник, В.Г. Зубков, Г. Зайнулин, М.В. Садовский, Б.Н. Гошчичский. Письма в ЖЭТФ **73**, 10, 640 (2001); А.Р. Gerashenko, K.N. Mikhalev, S.V. Verkhovskii, A.E. Karkin, B.N. Goshchitskii. *Phys. Rev. B* **65**, 132506 (2002).
- [20] M. Putti, R. Vaglio, J.M. Rowell. *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 043001 (2008).
- [21] В.А. Финкель. Структура сверхпроводящих соединений. Металлургия, М. (1983). 104 с.
- [22] G.H. Kinchin, R.S. Pease. *Repts. Progr. Phys.* **18**, 1 (1955) [Г.Н. Кинчин, Р.С. Пиз. *УФН* **60**, 4, 590 (1956)].
- [23] Б.А. Гурович, Д.И. Долгий, Е.А. Кулешова, Е.П. Велихов, Е.Д. Ольшанский, А.Г. Домантовский, Б.А. Аронзол, Е.З. Мейлихов. *УФН* **171**, 1, 105 (2001).
- [24] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько. *УФН* **179**, 2, 179 (2009).
- [25] A. Martinelli, C. Tarantini, E. Lehmann, P. Manfrinetti, A. Palenzona, I. Pallecchi, M. Putti, C. Ferdeghini. *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 012001 (2008).
- [26] M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, B. Birajder, O. Eibl, H.W. Weber. *Phys. Rev. B* **69**, 054510 (2004); M. Eisterer. *Physica Status Solidi C* **2**, 5, 1606 (2005).
- [27] E. Mezzetti, D. Botta, R. Cherubini, A. Chiodoni, R. Gelbaldo, G. Chigo, G. Giunchi, R. Gozzelino, B. Minetti. *Physica C* **372–376**, 1277 (2002).
- [28] J.D. Moore, G.K. Perkins, A.D. Caplin, J. Jun, S.M. Kazakov, J. Karpinski, L.F. Cohen. *Phys. Rev. B* **71**, 224509 (2004); L.F. Cohen, Y. Bugoslavsky, G.K. Perkins, J.D. Moore, Y. Miyhoshi, A.D. Caplin. *Physica C* **408–410**, 628 (2004).
- [29] R. Gandikota, R.K. Singh, J. Kim, B. Wilkens, N. Newman, J.M. Rowell, A.V. Pogrebnikov, X.X. Xi, J.M. Redwing, S.Y. Xu, Q. Li. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012508 (2005); **87**, 072507 (2006).
- [30] N. Chikumoto, A. Yamamoto, M. Konczykowski, M. Murakami. *Physica C* **378–381**, 466 (2002).
- [31] 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).
- [32] А.А. Блинкин, В.В. Деревянко, А.Н. Довбня, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель, И.Н. Шляхов. *ФТТ* **48**, 11, 1921 (2006).
- [33] B. Sipoš, N. Barisic, R. Gaal, L. Forro, J. Karpinski, F. Rullier-Albenque. *Phys. Rev. B* **76**, 132502 (2007).
- [34] E. Verdin, C. Romero, F. Morales, R. Escudero, E. Adem, J. Rickards, A. Duran, D.H. Galvan, M.B. Maple. *Revista Mexicana de Fisica S* **55**, 7, 7 (2007).
- [35] I.M. Obaidat, B.A. Albiss. *Cyrist. Res. Technol.* **43**, 1, 86 (2008); M. Gharaibeh, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, M.K. Hasan. *J. Phys. Conf. Series* **154**, 012010 (2009).
- [36] A.A. Blinkin, V.N. Golovin, V.V. Derevyanko, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel. *Functional Mater.* **9**, 2, 239 (2002).
- [37] А.А. Блинкин, В.В. Деревянко, В.Н. Головин, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель. *ФТТ* **47**, 9, 1546 (2005).
- [38] V.N. Boriskin, S.A. Vanzha, V.N. Vereshaka, A.N. Dovbnya, E.S. Zlunitsyn, A.I. Zykov, V.I. Nikiforov, R.I. Pomatsalyuk, O.A. Repikhov, A.E. Tenishev, V.L. Uvarov, I.N. Shlyakhov. *Probl. Atom. Sci. Technol.* **5**, 150 (2008).
- [39] В.В. Торяник, В.А. Финкель, В.В. Деревянко. *Физика и химия обраб. материалов* **5**, 55 (1995).
- [40] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М.* (1982). 632 с.
- [41] J.J. Betouras, V.A. Ivanov, F.M. Peeters. *Eur. Phys. J. B* **31**, 349 (2003).
- [42] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin. *Physica C* **385**, 117 (2003).
- [43] W.H. Xie, D.C. Xue. *J. Phys.: Cond. Matter*, **13**, 11679 (2001).
- [44] 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**, 134514 (2004).
- [45] F. Bernardini, S. Massidda. *Europhys. Lett.* **78**, 3, 491 (2006).
- [46] S. Li, T. White, C.Q. Sun, Y.Q. Fu, J. Plevert, K. Lauren. *J. Phys. Chem. B* **108**, 42, 16415 (2004).
- [47] X. Wan, J. Dong, H. Weng, D.Y. Xing. *Phys. Rev. B* **65**, 012502 (2002).
- [48] C. Li, L. Hua. *Chinese Phys. Lett.* **20**, 1128 (2003).
- [49] В.А. Финкель. *Твердые растворы. Физическая энциклопедия* **5**, 50 (1998).