

## Воздействие электронного облучения на физико-химические процессы в высокотемпературной керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

© Е.С. Андасбаев, Ф.Ф. Комаров, А.И. Купчишин, А.Д. Мурадов, Т.В. Поздеева

Белорусский государственный университет  
 Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,  
 220064 Минск, Белоруссия  
 e-mail: KomarovF@bsu.by

(Поступило в Редакцию 1 октября 2003 г.)

Исследовалось влияние электронного излучения с энергией 2 MeV и интегральными дозами 0.1, 0.3, 1.5, 3.0 MGy на физико-химические процессы в поликристаллическом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Установлено, что на разных стадиях облучения проявляется одновременное протекание противоположенных процессов, затрагивающих матрицу и приграничные области этого соединения. Воздействие дозами  $D < 1.5$  MGy вызывает усиление „слабых“ связей на межгранульных прослойках, обусловленных снижением поверхностного потенциального барьера для миграции кислорода в вакантные узлы, приводящих к упорядоченности кислородной подрешетки в приграничных областях. Воздействие доз  $D > 1.5$  MGy вызывает разрушение поверхностных слоев гранул, приводящих к росту диффузии кислорода из внутреннего объема и тем самым к деградации материала.

### Введение

Известно значительное количество работ по влиянию радиационных дефектов на высокотемпературные сверхпроводники. В работах [1–3] показано, что облучение играет важную роль в изменении физико-химических свойств высокотемпературных сверхпроводников. Анализ результатов этих работ свидетельствует о том, что происходит стимулирование радиационным излучением физико-химических процессов в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO), связанных с введением в состав этого соединения и выделением им молекул легколетучих веществ, которые влияют на электрофизические и сверхпроводящие свойства материала. Некоторые из этих соединений присутствуют в атмосферном воздухе. Поэтому целенаправленные исследования по влиянию этих веществ в комплексе с радиационным облучением на свойства ВТСП материалов важны для разработки методов защиты таких материалов от вредного влияния.

### Методика эксперимента

В работе исследованы физико-химические процессы в YBCO методами ИК, раман- и термодесорбционной спектроскопии, возникающие под действием электронного облучения с энергией 2 MeV и интегральными дозами 0.1, 0.3, 1.5, 3.0 MGy.

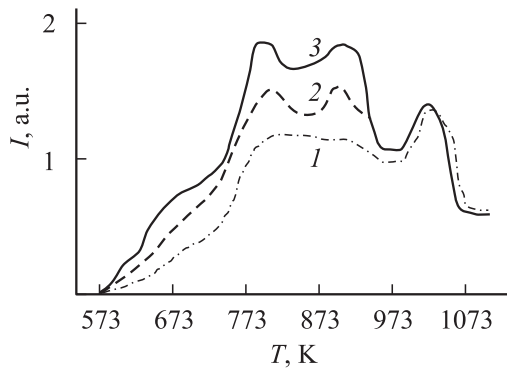
В исследованиях использовались заводские поликристаллические образцы YBCO марки КИБ-1, плотностью  $5.2 \text{ g/cm}^3$  с монофазностью 98%. Таблетки размером  $2 \times 2 \times 0.5 \text{ cm}$  разрезались на четыре части. Одна часть образца являлась контрольной, а остальные облучались разными дозами электронов. Электроны с энергией 2 MeV были выбраны с целью мягкого, но в то же время эффективного воздействия на керамику, вызывающего небольшие смещения атомов кислорода

и других атомов из их позиций в решетке. Облучение образцов производилось на электронном ускорителе ЭЛУ-6 с длительностью импульсов тока  $5 \mu\text{s}$  при частоте их повторения 200 Hz. Образцы размещались в специальных держателях и облучались на воздухе. Температура материала при этом была равна 393 K.

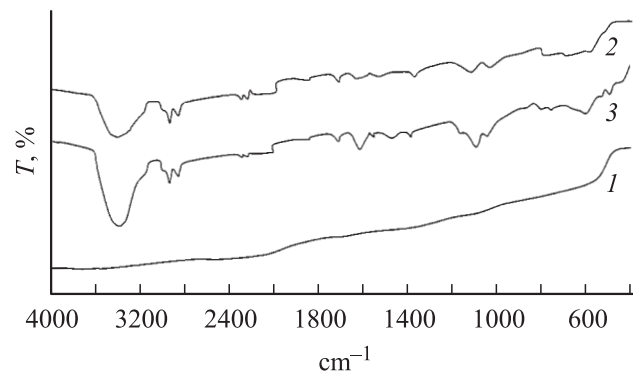
Процессы, связанные с введением и выведением легколетучих газов в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , сначала изучались методом термодесорбции. Этот метод широко применяется при исследовании поверхностных свойств, а также энергетики и кинетики сорбционно-десорбционных процессов, протекающих на поверхности твердых тел. В работе [4] методом термодесорбционной масс-спектрометрии был исследован процесс газовой выделенности из образцов YBCO керамики при нагреве в вакууме. Этим методом исследовался процесс газовой выделенности в вакууме из облученных образцов керамики YBCO. Проводилась оцифровка интенсивностей отдельных пиков из серии масс-спектров, измеренных при определенной температуре для различных доз облучения. Затем эти данные интерполировались методом кубического сплайна и таким образом определялись значения интенсивности для каждого из пиков в заданный момент времени. Это позволило определить значения скорости выделения отдельных газов из образца в зависимости от дозы облучения при данной температуре в вакууме.

### Обсуждение результатов

В наших экспериментах использовались керамические образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , необлученные и облученные электронами с энергией 2 MeV интегральными дозами 0.1, 0.3, 1.5, 3.0 MGy. Спектры термосорбции (ТД) кислорода исходных образцов ромбической фазы измерялись при изменении температуры образца



**Рис. 1.** Спектры термодесорбции кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , облученного электронами с энергией 2 MeV: 1 — необлученный образец, 2 —  $D = 0.3 \text{ MGy}$ , 3 —  $D = 3.0 \text{ MGy}$ .



**Рис. 2.** ИК спектры поглощения иттриевой керамики после облучения электронами энергией 2 MeV: 1 — исходный образец, 2 —  $0.3 \text{ MGy}$ , 3 —  $1.5 \text{ MGy}$ .

в интервале 283–1200 К по линейному закону; скорость нагрева образца варьировалась от 0.1 до 0.5 К/с. Из рис. 1, видно, что кислород начинает выделяться из образца с заметной интенсивностью при температуре больше 650 К. Максимальная интенсивность выделения кислорода у всех образцов наблюдается в интервале температур 770–1000 К. У облученных образцов с повышением дозы облучения от 0.1 до 3 MGy в спектрах ТД проявляются два пика в интервале 773–950 К, интенсивность которых возрастает с увеличением дозы облучения.

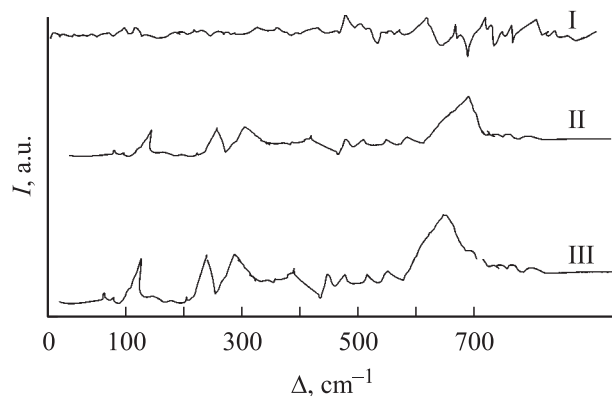
Рассматривая динамику изменения характера спектров ТД в зависимости от дозы облучения, необходимо отметить, что интенсивность высокотемпературного пика с  $T_{\text{max}} = 1025 \text{ K}$  остается почти неизменной, а численные значения двух наиболее интенсивных пиков с  $T_{\text{max}}$  в интервале 773–950 К возрастает. Пик в спектрах ТД с температурой максимума, лежащей в области  $T \approx 1000\text{--}1070 \text{ K}$ , был обнаружен также в работе [5].

При облучении образцов до интегральной дозы 3.0 MGy происходит ромбическо-тетрагональное превращение. Облучение образца, содержащего некоторое количество CuO, приводит к разложению этой примеси  $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$  с дополнительным выделением кислорода. Этот процесс разложения CuO и обуславливает появление в спектре ТД пика с  $T_{\text{max}} = 1025 \text{ K}$ . Изменение характера спектров ТД кислорода, описанное выше, позволяет сделать вывод о том, что диффузия кислорода из ромбической фазы происходит по кислородным вакансиям, расположенным в базальной плоскости *ab*. При облучении кислород выходит из Cu–O цепочек, расположенных вдоль кристаллографической оси *b*. Кислород Cu–O цепочек обладает повышенной подвижностью, что определяет упорядочение вакансий в 60-градусной сверхпроводящей фазе, а также ромбическо-тетрагональное превращение при облучении керамики YBCO. Скорость выхода кислорода из структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  лимитируется скоростью диффузии атомов.

Дальнейшее изучение диффузии кислорода [6,7] позволило установить асимметрию процесса диффузии; по данным электропроводности выход кислорода протекает медленнее, чем поглощение. Авторы объясняют эту асимметрию наличием на поверхности керамики отдельных гранул энергетического барьера, преодоление которого является лимитирующей стадией процесса выхода кислорода из образца керамики.

Как видно (рис. 2), в ИК спектре исходного образца, который до облучения не содержал отдельных полос поглощения, при облучении электронами с энергией 2 MeV интегральными дозами 0.1 и 1.5 MGy проявляются максимумы 470, 520, 780, 1080, 1630, 2900, 3420  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения в этом спектральном диапазоне характеризуют колебание связей Cu–O. Максимум 470  $\text{cm}^{-1}$  связан с деформационными колебательными модами в Cu–O цепях; максимум 520  $\text{cm}^{-1}$  связан с валентными асимметричными осевыми колебаниями Cu–O в плоскостях тетрагональной структуры. Максимумы 780 и 1080  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют карбонатам бария и меди; 1630  $\text{cm}^{-1}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ , 2900  $\text{cm}^{-1}$  соответствует СН, а в области 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$  широкая полоса обусловлена кристаллогидратами Cu, Y, Ba. Причем полосы поглощения изолированных гидроксильных групп не проявляются из-за высокой степени покрытия поверхности молекулы [8].

Эти полосы поглощения связаны с выходом кислорода из решетки и образованием упорядоченных кислородных вакансий в цепочках Cu(1)–O(1) вдоль оси *b* в плоскостях Cu(2), что имеет место при облучении гамма-квантами и нейтронами [9,10]. Облучение электронами повреждает слой керамики и меняет сложный состав образца. Методом ИК спектроскопии установлено, что этот состав не может быть идентифицирован как простая смесь тетрагональной и „зеленой“ фаз. Максимум, наблюдаемый при 620  $\text{cm}^{-1}$ , очевидно обусловлен встраиванием атмосферных молекул воды в кристаллографические пустоты с образованием комплексов Cu–O( $\text{H}_2$ ). Эти полосы поглощения наблюдались и отмечались ранее в работе [11].



**Рис. 3.** Рамановский спектр ВТСП керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , облученной электронами с энергией 2 МэВ: I — необлученный образец, II — 0.1 МГу, III — 3.0 МГу.

В работе [9] при исследовании  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , облученной гамма-квантами на воздухе, было сделано заключение о преимущественном взаимодействии радикалов меди с оксидами азота с образованием нитратов меди. Анализируя поведение ИК спектров иттриевой керамики, можно заключить, что при облучении на воздухе  $\text{YBCO}$  происходит преимущественное образование карбоната меди.

Такие изменения структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  указывают на образование при электронном облучении реакционных центров, активно взаимодействующих с атмосферой воздуха. Проведенный анализ структуры спектров КРС (комбинационного рассеяния) (рис. 3) позволяет установить природу наблюдаемых дефектных полос в кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Облучение электронами образца частично разрушает исходную структуру, что обуславливает необратимые изменения в спектре КРС. В результате спектр КРС в области  $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$  становится похожим на спектр  $c$ -поляризованных колебаний подрешетки  $\text{O}(2)$ ,  $\text{O}(3)$ . Возникающие при этом вакансии  $\text{O}(1)$  обуславливают появление в спектре КРС облученного электронами кристалла полосы  $220\text{ см}^{-1}$ . В рамановских спектрах образцов, облученных с интегральной дозой 0.1 и 1.5 МГу, появляются и другие дополнительные полосы. Появление полосы  $223\text{ см}^{-1}$  можно объяснить разупорядочиванием кислородной подрешетки, приводящим к образованию ансамбля некоррелированных „светящихся“ дефектов. Второй дефектный пик с максимумом  $270\text{ см}^{-1}$  индуцирован колебаниями с большим волновым вектором ИК активных колебаний. Интенсивность этих полос возрастает с увеличением дозы облучения, что позволяет приписать их к рассеянию, индуцированному кислородными вакансиями. При электронном облучении образцов происходят необратимые изменения в спектре КР, заключающиеся в том, что интенсивность дефектных полос не уменьшается до первоначальной величины. Слабая полоса при  $600\text{ см}^{-1}$  связана с ИК активными колебаниями растяжения связей  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$  в одномерных цепочках  $\text{CuO}$ . В упорядоченной орторомбической фазе в силу правила альтернативного запрета

это колебание в процессах КР недопустимо, однако оно становится КР активным при нарушении периодичности решетки в присутствии кислородных вакансий в цепочках  $\text{CuO}$  [12]. Поэтому интенсивность моды  $600\text{ см}^{-1}$  может служить мерой концентрации этих вакансий.

## Выводы

Полученные результаты показывают, что процесс взаимодействия быстрых электронов с керамикой  $\text{YBCO}$  на воздухе имеет сложную природу. На разных стадиях облучения происходит одновременное протекание противоположных процессов, затрагивающих матрицу и приграничные области иттриевого соединения.

Установлено, что механизм поглощения и выделения кислорода поликристаллическим образцом  $\text{YBCO}$  имеет асимметрию. Поглощение кислорода осуществляется всем объемом материала и сопровождается процессами поверхностной диффузии, диссоциации молекул на специфических поверхностных центрах и диффузией атома внутрь решетки. В то же время процессы выделения кислорода из образца лимитируются наличием поверхностного потенциального барьера на поверхностях гранул.

При малых дозах облучения ( $D < 1.5\text{ МГу}$ ) наблюдаются превалирование усиления „слабых“ связей на межгранульных прослойках, что обусловлено снижением поверхностного потенциального барьера для миграции кислорода в вакантные узлы, и упорядочение кислородной подрешетки в приграничных областях.

Большие дозы облучения ( $D > 1.5\text{ МГу}$ ) вызывают разрушение поверхностных слоев гранул, приводящих к росту диффузии кислорода из внутреннего объема и тем самым к деградации керамики. На границах гранул происходит преимущественное образование карбоната меди, что обуславливает ухудшение проводящих свойств межзеренных границ и уменьшение значений критического тока и потерей сверхпроводящих свойств.

Данные по инфракрасной спектроскопии, спектров термодесорбции, спектров комбинационного рассеяния электронно-облученных образцов поликристаллического соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  указывают на то, что наблюдаемая деградация керамики связана с диффузией кислорода из кристаллической решетки, сопровождаемой фазовыми переходами орто-I  $\rightarrow$  орто-II  $\rightarrow$  тетра, а также одновременным внедрением атмосферной влаги в кристаллографические пустоты с образованием комплексов  $\text{Cu}\text{--O}(\text{H}_2)$ .

## Список литературы

- [1] Stormier H., Levi A., Baldwin K. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 4. P. 2472–2476.
- [2] Mannhart J., Chaudhari P., Dimos D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N 21. P. 2476–2479.
- [3] Allen J.H., Brossard P.R., Claassen J.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 14. P. 1338–1340.
- [4] Семин В.В., Назаренко А.В., Хабаров С.Э. // Тез. 1-го Всесоюз. совещания по ВТСП. М., 1988.

- [5] *Miura N., Suzuta H., Teraoka Y.* et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 27. N 3. P. L337–L339.
- [6] *Tu K.N., Tsuei C.C., Park S.I.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38. N 1. P. 772–775.
- [7] *Tu K.N., Yeh N.C., Park S.I.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 38. N 7. P. 5118–5121.
- [8] *Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Андасбаев Е.С.* // *Вестник КазГУ.* 2001. № 2 (11). С. 135–142.
- [9] *Degtyarenko N.N., Elesin V.F., Melnikov V.L.* International Workshop „Effects of Strong Disorder in HTSC“. Zarechny (USSR), 1990. P. 433–436.
- [10] *Чащин В.С., Коноплева Р.Ф.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. № 6. С. 977–981.
- [11] *Loquet J.P.* et al. // *Europhys. Lett.* 1988. Vol. 7 (5). P. 469–472.
- [12] *Алексакин Б.А., Бергер И.Ф., Верховский С.В.* и др. // *Препринт УРО АН СССР. Свердловск, 1988. Вып. 1. 22 с.*