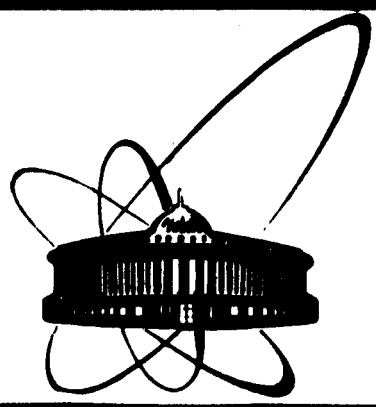


89-111



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
 ИНСТИТУТ
 ЯДЕРНЫХ
 ИССЛЕДОВАНИЙ
 ДУБНА

Д 75

P14-89-111

В.М.Дробин, Е.И.Дьячков, С.Л.Зайцев¹,
 А.В.Кузнецов², В.И.Лушиков, В.К.Панкратов³,
 Е.А.Протасов², Г.П.Решетников, В.Н.Трофимов,
 Н.В.Фонин², А.Л.Шишкин

**ОБЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
 СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК ПРОТОНАМИ
 С ЭНЕРГИЕЙ 650 МЭВ**

Направлено на Международный семинар
 по высокотемпературной сверхпроводимости,
 Дубна, 28 июня - 1 июля 1989 г.

¹Институт теоретической и экспериментальной физики,
 Москва

²Московский инженерно-физический институт

³ГКАЭ СССР

1989

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлооксидное ВТСП - соединение $Y-Ba-Cu-O$ (Y) в виде массивных керамик и тонких пленок - вначале начали облучать нейтронами^{/1-3/}, ионами^{/4-5/}, протонами^{/6-8/} и γ -квантами^{/9/} низких энергий. Перспектива использования сверхпроводниковых изделий при азотных температурах в ускорителях и в космосе стимулировала изучение радиорезистентности ВТСП в полях излучения сверхвысоких энергий^{/11-12/}.

Сверхпроводящая керамика $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ (Bi) имеет преимущества над соединениями типа $YBa_2Cu_3O_7$. Она более устойчива к воздействию влаги. Потеря кислорода не наблюдается даже при температуре $700^\circ C$. Тонкие пленки можно напылять при более низких температурах, не прибегая к отжигу. Наконец, новая керамика гораздо дешевле, так как не имеет в своем составе редкоземельных элементов. Однако опубликованных данных о радиационной стойкости (Bi)-керамики пока не имеется.

В настоящей работе приведены результаты изменения $I_c(T)$, T_c и $R(T)$ от дозы облучения (Bi)-керамики на пучке протонов фазотрона ОИЯИ с энергией ≈ 650 МэВ. Сравнивается деградация T_c (Y)- и (Bi)-керамик в одинаковых условиях облучения.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

Образцы /см. табл./ изготавливались различными способами.

БВ-1 ($Bi_2Sr_2CaCuO_{8+x}$) : разложение $Bi(NO_3)_3$ на Bi_2O_3 ; перемешивание окислов Bi_2O_3 , SrO , CuO ; отжиг при $830^\circ C$, выдерживание 2 ч на воздухе, остывание с печью; добавление CaO /после химического анализа/; повторный перемол; отжиг 1 ч при $850^\circ C$ и медленное остывание. Этот образец не прессовался и был рыхлым. Он имел самое большое сопротивление при 293 К /рис.1/, показывал весьма низкие значения критической температуры по фиту T_{c1} /см. ниже/ и по наибольшей крутизне перехода /табл./. В этом образце, изготовленном еще в марте 1988 г., "фаза 110 К" не наблюдалась /переход одноступенчатый/.

Б-2 и БВ-3 ($Bi_2Sr_2Ca_2CuO_{8+x}$) : получение из нитрата висмута - Bi_2O_3 и перемешивание с указанными выше окислами; спекание - $120^\circ C$, $200^\circ C$, $400^\circ C$, $600^\circ C$, $820^\circ C$ по 1/2 ч; выдержи-

Таблица

Данные по облучению и характеристикам образцов

Шифр образца*	Флюенс, см ⁻²	T _{эф} , К	T _{см} , К	$\frac{T_{см}}{T_{см0}}$	j _c (T) А·см ⁻²	$\rho(293)$, МОМ·см	Примечание
БВ-1 ●	0	78	78	1,00	1,8	-	j _c при T = 50K
	1,5 · 10 ¹⁵	76	76	0,97	-	-	
	1,5 · 10 ¹⁶	-	70	0,89	1,4	-	
	1,85 · 10 ¹⁷	-	-	0,00	-	-	Потерял сверх- проводимость
БВ-2 ▲	0	93	83/109	1,00	0,34	10,8	j _c при T=50K
	1,45 · 10 ¹⁶	82,4	78/104	0,94/0,95	0,20	12,1	
	3,8 · 10 ¹⁶	69,2	75/102	0,9/0,94	0,03	19,4	Разрушился ме- ханически
	1,78 · 10 ¹⁷	-	-	-	-	-	
БВ-3 ■	0	90,6	90/108	1,00	0,54	9,5	j _c при T=50K
	5,6 · 10 ¹⁶	103	75/100	0,83/0,93	0,05	33,0	
	4,46 · 10 ¹⁷	-	-	-	-	-	Разрушился механически
МВ-1 ⊕	0	-	89	1,00	17,0	2,23	j _c при T=77K
	1,46 · 10 ¹⁶	-	83	0,93	-	9,0	
	7,2 · 10 ¹⁶	-	80	0,89	2,2	-	
	4,0 · 10 ¹⁷	-	12	0,14	-	81,0	
МВ-3 ◆	0	-	92	1,00	-	1,68	j _c при T=78K
	8,7 · 10 ¹⁶	-	80	0,87	-	2,19	
	3,2 · 10 ¹⁷	-	20	0,22	-	53,0	
МВ-4 ■	0	-	108	1,00	-	1,2	j _c при T=78K Продольная трещина
	1,75 · 10 ¹⁷	-	100	0,93	1,33	16,0	
ДВ-1 □	0	-	83	1,00	-	15,75	Появление во- лосяных тре- щин
	1,5 · 10 ¹⁶	-	82	0,98	-	17,00	
	7 · 10 ¹⁶	-	78	0,94	-	31,3	
	1,9 · 10 ¹⁶	-	72	0,86	-	62,6	
	1,1 · 10 ¹⁷	-	65	0,78	-	115,0	

* Образцы были изготовлены в ИМЕТ им. А.А. Байкова /БВ/, в МИФИ /МВ/ и в ЛНФ ОИЯИ, Дубна /ДВ/.

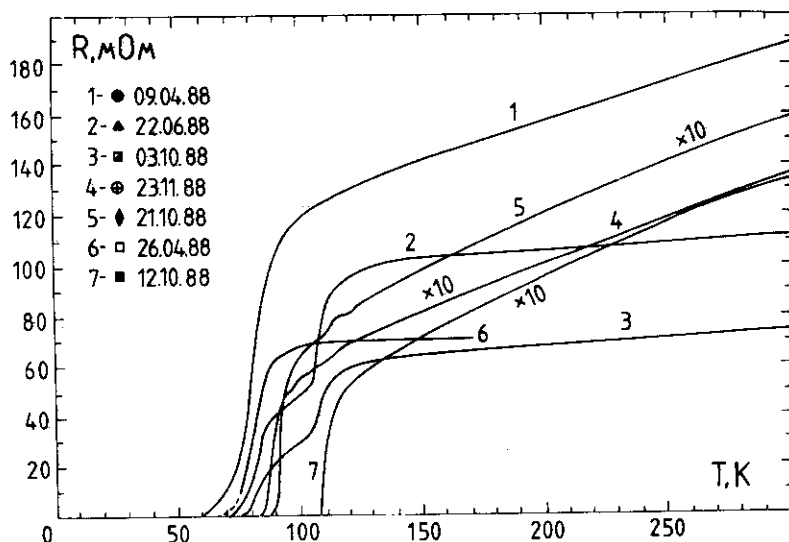


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления для образцов /табл./, измеренные до облучения.

вание на воздухе 2 ч; повторный перемол; отжиг 820°C /1/2 ч; контроль состава и корректировка по CaO через 400°C, 800°C; еще раз перемол и прессование /3-4 Кбар/ с последующим режимом отжига 800°C /1 ч/, 820°C /2 ч/, 830°C /2 ч/, 840°C /2 ч/, 850°C /2 ч/; медленное остывание. Переход двухступенчатый /рис. 1/.

Образцы серии МВ прессовались из порошков, полученных трехкратным обжигом на воздухе стехиометрической смеси окислов Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO_2 при температуре 800-840°C по 12-14 ч и подвергались дальнейшей термообработке. В отличие от серии БВ они имели большую прочность, почти на порядок величины меньшее электросопротивление и большие значения T_c .

Образцы МВ-1, МВ-3 имели исходную стехиометрию $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_2$, но МВ-3 допировался свинцом на уровне 7-10% от содержания висмута. По данным рентгеноструктурного анализа образцы имеют одну фазу с параметрами решетки a, b, c, близкими к параметрам фазы со структурой 2-2-1-2.

При синтезе образца МВ-4 ($\text{Bi}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{1,2}\text{O}_7$) использовалась стехиометрия, близкая к фазовому соотношению 2-2-2-3 с замещением 30% висмута свинцом. Рентгенофазовые исследования и диамагнитный переход показывают наличие в образце двух фаз с различными T_c , причем объемное содержание высокотемпературной фазы с $T_{cF} = 107\text{ K}$ составляет примерно 25÷30%.

ДВ-1 ($\text{BiCaSrCu}_3\text{O}_9$) - также готовился из окислов висмута, стронция и меди при температуре 850°C с последующим спеканием на воздухе при той же температуре. Наилучшие результаты, как казалось в то время /апрель 1988 г./, могли быть получены при соотношении окислов 1:1:1:3, т.е. с избытком меди по отношению к стехиометрическому составу сверхпроводящей фазы 2-1-2-2. Отмечалась большая чувствительность к температурному режиму, стремились максимально приблизиться к температуре плавления 865°C . При этом существенными становятся небольшие градиенты температуры по образцу. Образец был прочным. Очень тонкие волосяные трещины появились лишь при многократном облучении /декабрь 1988 г./. Этот образец имел широкий переход и показывал низкую $T_{\text{см}}$ при сравнительно высоком сопротивлении $R/100/$ /см. рис.1 и табл./.

Все образцы ВТСП облучались в воздухе при $\sim 300\text{ K}$ на выведенном протонном пучке фазотрона ОИЯИ при энергии $E_p = 650\text{ МэВ}$. Мониторинг флюенса облучения проводился по реакции $^{27}\text{Al}(\text{p}, \text{Зр}, \text{Зн})^{22}\text{Na}$, как и в работе^{/12/}. Переход к дозе (Гр) можно сделать путем умножения на коэффициент $2,9 \cdot 10^{-10}$.

При визуальном осмотре образцов серии /БВ/ отмечалась заметная потеря контактных площадок, образцы становились еще более рыхлыми, и даже наблюдалось их осыпание после флюенса $> 10^{17}\text{ см}^{-2}$. Остальные образцы оставались прочными с удовлетворительными контактами. Трещина в образце МВ-4, по-видимому, была до облучения.

3. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Методика определения $I_c(T)$ описана ранее^{/13/}. Для всех образцов, кроме БВ-1, контакты готовились на основе серебра, либо напылением /без отжига/, либо нанесением пасты с кратковременным /10 с/ нагревом до 300°C . Для БВ-1 использовался сплав с $T_{\text{пл}} = 10^\circ\text{C}$ ($\text{In} - \text{Ga} - \text{Sn}$). В любом случае контакты получались высокоомными с сопротивлением R_k от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}\text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ при комнатной температуре и до облучения. Увеличение дозы приводит к монотонному росту R_k . При флюенсе $10^{17} \cdot \text{см}^{-2}$ и выше рост может превышать 10-кратный. Меняется и температурная зависимость R_k . Если до облучения при охлаждении до гелиевых температур уменьшение R_k , как правило, достигает 10 раз, то при флюенсе 10^{17} - напротив, происходит его рост до 40 раз.

Увеличение дозы монотонно уменьшает критический ток всех образцов. Деградация $T_c / 50\text{ K}$ при облучении приведена в таб-

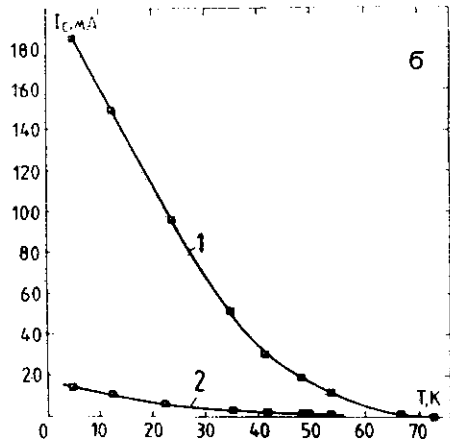
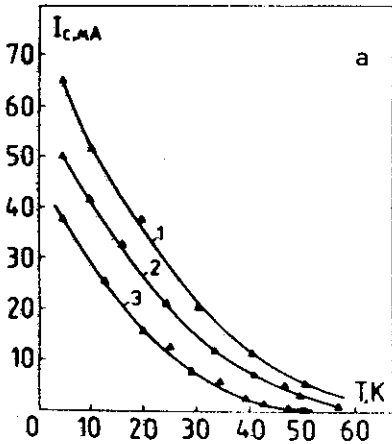


Рис.2. Зависимость критического тока от температуры для образцов БВ-2 /а/ и БВ-3 /б/: 1 - до облучения; 2,3 - после облучения $1,45 \cdot 10^{16}$ /а/; $3,8 \cdot 10^{16}$ /а/; $5,6 \cdot 10^{16}$ см^{-2} /б/.

лице. При этом во всех случаях, когда измерялась зависимость $I_c(T)$, она сохраняла свой вид /рис.2/. Для образцов БВ-1,2,3 было проведено фитирование экспериментальных значений $I_c(T)$ формулой

$$I_c(T) = A(T_c - T)^\alpha. \quad //$$

Фитирование по /1/ дает независимый способ определения критической температуры T_{cf} . Если зависимость типа /1/ действительно универсальна /13/, то такой способ определения критической температуры предпочтительнее, например, графического, что особенно очевидно для 2-ступенчатых переходов. Для одноступенчатых переходов оба метода дают близкие или совпадающие результаты. Например, для БВ-1 T_{cf} и графически определенная T_{cm} равны 78 и 76 К до и после облучения соответственно. Для образцов с 2-ступенчатым переходом результаты даны в таблице. Заметное увеличение T_{cf} у БВ-3 после облучения является неожиданным, хотя и не запрещенным в принципе результатом. Необходимо, на наш взгляд, набрать большое число данных по применимости /1/ для образцов с разной технологией приготовления, чтобы обосновать введение T_{cf} .

4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Изменение удельного электросопротивления при 293 К до и после облучения представлено в таблице. Прогрессирующий с ростом дозы облучения прирост электросопротивления при температуре выше T_{CS} был получен во многих работах независимо от вида и энергии частиц /например, /3,4,6,9,12/ /.

Анализ кривых сверхпроводящего перехода /рис.3 и 4/ для различных доз облучения показывает, что кривые смещаются в область более низких температур при значительном росте электросопротивления в нормальном состоянии. Соответствующие смещения имеют место и для параметров: T_{CS} - начало перехода; T_{CM} - "середина" перехода /традиционно определяемая графически по 0,1R и 0,9R/; T_{CF} - конец перехода. Ширина /размытие/ перехода ΔT обычно также увеличивается после облучения /см. рис.4/.

Наблюдается определенный произвол при определении T_c по измеренной кривой перехода. Различные способы проведения этой процедуры не свободны от недостатков, в особенности это касается индуктивного метода измерения пленочных сверхпроводников. Однако авторы /7/ считают возможным и полезным использовать наличие пика в температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости в качестве критерия при определении T_c и ΔT .

В данной работе $R(T)$ измерялось обычным 4-контактным методом /12/. Как видно из рис.1, кривые переходов (Bi) - керамики

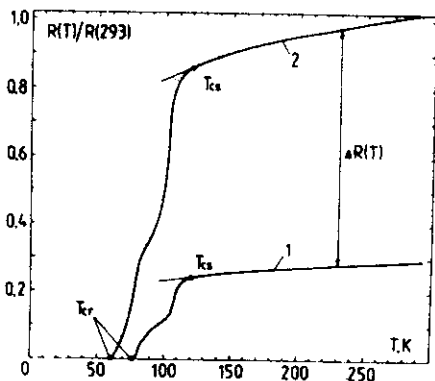
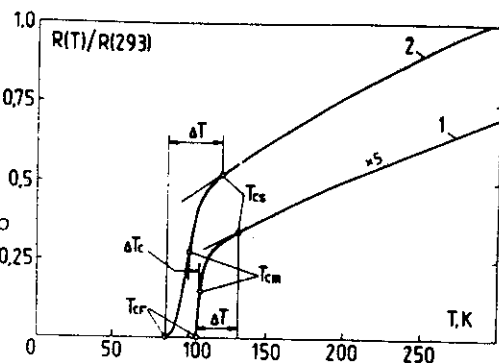


Рис.4. Кривые сверхпроводящего перехода образца МВ-4 до /1/ и после облучения /2/ - $1,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Рис.3. Кривые сверхпроводящего перехода образца БВ-3 до /1/ и после облучения /2/ - $5,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.



имеют для некоторых образцов весьма сложный вид. Поэтому значения T_{cm} , приведенные в таблице, не претендуют на большую точность. С другой стороны, корреляция T_{cm} с T_{ef} , определенной по зависимости /1/, показывает, что погрешность в определении T_c вполне удовлетворительная для поставленной задачи - сравнения деградации T_c для (Y) и (Bi)-керамик.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На конференции по ВТСП в Интерлакене /1988 г./ было заявлено, что (Bi)-керамика менее радиационно стойкая по сравнению с (Y)-керамикой. Это распространило некоторый пессимизм среди технологов, поскольку на (Bi)-сверхпроводники возлагали определенные надежды.

Как видно на рис.5, большинство точек действительно находится ниже "универсальной" кривой для (Y)-керамики^{7,8,12/}. Од-

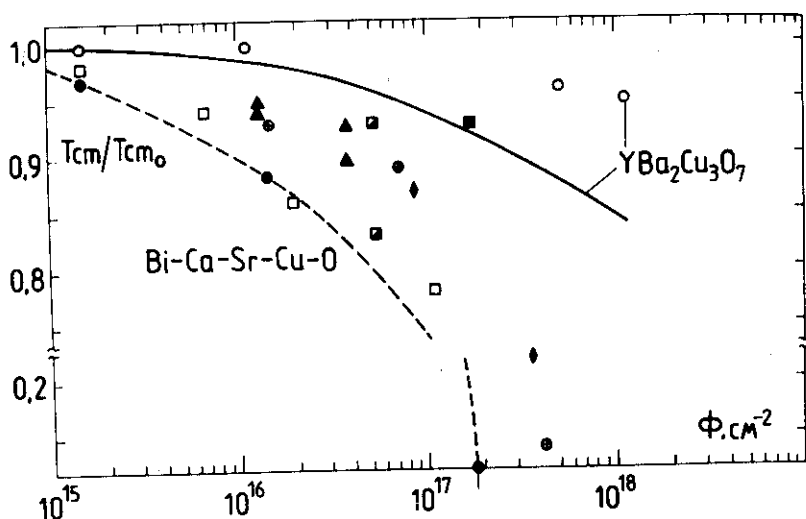


Рис.5. Относительное изменение T_{cm} от флюенса протонов 650 МэВ: — — измерено в работе^{7,12/}; о — измерено в данной работе после отжига при 900°C / 2 ч / в атмосфере кислорода /все остальные точки относятся к висмутовым образцам в соответствии с таблицей/.

нако при детальном анализе данных рис.1, рис.3 и рис.4 можно отчетливо заметить, что отношение флюенсов ϕ_Y/ϕ_{Bi} , отвечающих одинаковым значениям T_{cm}/T_{cm0} , где T_{cm0} - критическая температура образца до облучения, уменьшается:

а/ с уменьшением электросопротивления в нормальном состоянии, например $\rho_0/293\text{ K/}$;

б/ с увеличением механической прочности и плотности образца;

в/ с увеличением параметров T_{cs} , T_{cm} и T_{cF} /также уменьшением ширины перехода $\Delta T/$;

г/ в зависимости от стехиометрического состава /и, возможно, от специальных добавок/.

Таким образом, мы пришли к тому, что радиационная стойкость зависит от степени совершенства образца, как предполагали в^{7/}.

Использование объективного критерия при определении критической температуры в облученных образцах позволило бы значительно уменьшить степень неопределенности этого параметра. В диапазоне $0,05 < T/T_c < 1$ во всех случаях среднее значение отклонения измеренных значений от вычисленных по /1/ не превышало 10%. По-видимому, /1/ является универсальной зависимостью для "bulk"-керамик на основе как редкоземельных элементов, так и Bi^{14,15/} и является следствием перколяционного характера протекания тока. Подтверждается также наш предыдущий результат^{13/}, что для керамик с $(Bi)\alpha > 2$ /для (Y) было $\alpha < 2/$. При этом оказалось, что α не зависит или зависит слабо от параметра облучения: для БВ-1 $\alpha(0) = 2,6$; $\alpha(1,5 \cdot 10^{16}) = 2,5$; для БВ-2 $\alpha(0) = 3,4$; $\alpha(1,5 \cdot 10^{16}) = 3,2$; $\alpha(3,8 \cdot 10^{16}) = 3,5$; для БВ-3 $\alpha(0) = 3,6$; $\alpha(5,6 \cdot 10^{16}) = 3,6$ /в скобках указан флюенс, частиц·см^{-2/}. Погрешность при определении α равна $\pm 0,15$.

Одна из гипотез, касающаяся механизма деградации T_c в соединениях (Y) под облучением^{12/}, по-видимому, применима и к (Bi)-керамикам. Следует только добавить, что температурный ход электросопротивления определяется проводимостью материала зерен, в то время как слабые связи между ними участвуют в формировании бесконечного сверхпроводящего кластера ниже T_{cs} /вклада в $R(T)$ выше T_{cs} не дают/^{17/}.

В работе^{5/} деградация T_c в (Y)-пленках связывалась с деградацией кристаллической решетки. После каждого облучения образца ДВ-1 /см. табл./ мы измеряли рентгендифракционные спектры, которые не показали заметных изменений в структуре облученного образца. На T_c в значительной степени влияют факторы, связанные не с общим изменением кристаллической структуры, а скорее с состоянием межзеренных связей поликристаллического образца. Для решения вопроса о микроскопической природе деградации T_c в облученных ВТСП необходимы измерения дозовой зави-

симости фононного спектра и электронной плотности состояний в монокристаллических образцах.

В заключение авторы выражают благодарность В.Л.Аксенову, А.С.Александрову, Ю.К.Пилипенко за поддержку работы, Л.Н.Зайцеву за редактирование рукописи; О.Г.Замолодчикову, И.К.Крылову, А.Н.Борзяку за предоставление некоторых образцов; Б.Д.Зельдичу, В.И.Смирнову, В.М.Зацепину, А.Ф.Новгородову, В.В.Сиколенко, Р.Мисиаку, Е.В.Митьковскому за помощь при облучении образцов и в измерениях их характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Umezava A. et al. - Phys.Rev. B, 1987, v.36, No.13, p.7151.
2. Küpfer M. et al. - Z. für Physik B. Condensed Matter, 1987, v.69, No. 2/3, p.167.
3. Cost I.R. et al. - Phys.Rev. B, 1988, v.37, No.4, p.1563.
4. Enger B. et al. - In: Int. Conf. on Low Temp. Phys. LT 18, Kyoto, Japan, 1987, v.111, p.2141.
5. Антоненко С.В. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1987, т.46, вып.9, с.362.
6. Xiong G.C. et al. - Phys.Rev. B, 1988, v.38, No.1, p.240.
7. Никонов А.А. и др. - В кн.: "Сверхпроводимость", вып.3, М.: ИАЭ им. И.В.Курчатова, 1988, с.10-22.
8. Alexandrov A.S. et al. - JINR Rapid Comm., No.4/30/-88, Dubna, 1988, p.73.
9. Boiko V.V. et al. - Phys.Stat.Solid. (A), 1988, v.107, No.2, p.K139-K142.
10. Астапов А.А. и др. - Сообщение ОИЯИ 14-88-57, Дубна, 1988.
11. Зайцев Л.Н. и др. - Сообщение ОИЯИ P14-88-572, Дубна, 1988.
12. Александров А.С. и др. - Препринт ОИЯИ P14-88-571, Дубна, 1988.
13. Drobin V.M. et al. - JINR Rapid Comm., No.4/30/-88, Dubna, 1988, p.95.
14. Александров А.С. и др. - Препринт МИФИ 032-87, Москва, 1987.
15. Безуглый Е.В. и др. - ФНТ, т.13, № 8, с.858, 1987.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 марта 1989 года.