

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ В АТОМНО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Б. А. Алексашин, В. И. Воронин, С. В. Верховский,
Б. Н. Гощицкий, С. А. Давыдов, Ю. И. Жданов,
А. Е. Карькин, В. Л. Кожевников, А. В. Мирмельштейн,
К. Н. Михалев, М. В. Садовский^{*)}, В. В. Сериков,
С. М. Чешницкий

Исследованы структура (нейтроно- и рентгенографическим методами), температура сверхпроводящего перехода T_c , второе критическое поле H_{c2} , электросопротивление $\rho(T)$, магнитная восприимчивость $\chi(T)$ и ЯКР оксидных керамик $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Ho}$), $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ и монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, облученных быстрыми нейтронами при температуре жидкого азота. Полученные результаты (экспоненциальный рост $\rho(T)$ при радиационном разупорядочении и др.) указывают, что даже при небольших степенях беспорядка в системе существуют локализованные состояния. Локализация приводит к уменьшению T_c , и в области сильной локализации сверхпроводимость полностью подавляется. Данна теоретическая интерпретация экспериментально наблюдаемых эффектов.

Для сравнения приведены результаты исследования теми же методами кислородно-дефицитных соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x=6.0-6.95$).

1. Введение

Широкое экспериментальное изучение новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), начатое после их открытия в 1986 г. [1], позволило установить важнейшие экспериментальные факты, характеризующие сверхпроводимость этих оксидных соединений. Одним из хорошо разработанных методов воздействия на упорядоченные соединения для получения уникальной информации об их свойствах является облучение быстрыми нейтронами. Метод позволяет строго дозированно, с высокой воспроизводимостью результатов и без изменения стехиометрического состава вводить дефекты, макроскопически однородно распределенные по объему образца, изучая поведение T_c и других свойств при разупорядочении.

Как известно [2], уменьшение длины свободного пробега электронов l при увеличении концентрации дефектов не изменяет величину T_c до тех пор, пока 1) не изменяются существенно «зонные» параметры электронной и фононной подсистем (плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ и среднефононные частоты $\langle\omega\rangle$) или 2) не происходит андерсоновский переход металл — диэлектрик, приводящий к локализации электронов.

Первый случай реализуется в узкозонных интерметаллидах, среди которых наиболее хорошо изучены соединения со структурой A-15. Облучение быстрыми нейтронами и другими высокоэнергетическими частицами [3] этих материалов приводит к уменьшению (Nb_3Sn , V_3Si и др.) или увеличению (Mo_3Si , Mo_3Ge) температуры сверхпроводящего перехода T_c . Изменение T_c можно объяснить изменением параметров типа $N(E_F)$, $\langle\omega\rangle$ вследствие существенной перестройки кристаллической структуры при больших концентрациях дефектов. Поведение электросопротивления $\rho(T)$ при этом характерно для металлов: при малых флюенсах быстрых нейтро-

^{*)} Институт электрофизики Уральского отделения Академии наук СССР.

нов Φ остаточное электросопротивление $\rho(0)$ увеличивается пропорционально концентрации дефектов, $c_d \sim \Phi$, а при больших флюенсах $\rho(0)$ насыщается при значениях порядка 150–300 мкОм·см. Производная $d\rho/dT$ уменьшается при увеличении $\rho(0)$ (и при увеличении температуры в таких соединениях с сильной электрон-фононной связью, как Nb₃Sn и V₃Si), так что при больших концентрациях дефектов, когда l близка к межатомному расстоянию, ρ практически не зависит от температуры.

Другой случай реализуется в ВТСП. Вызванный нейтронным облучением беспорядок уменьшает T_c и приводит к качественно иным изменениям электросопротивления: линейная зависимость $\rho(T)$ трансформируется в экспоненциальную $\rho(T) \sim \exp(Q/T^4)$, характерную для прыжковой проводимости по локализованным состояниям [4]. Отметим, что электросопротивление в исходных (упорядоченных) ВТСП имеет необычную температурную зависимость. В широком интервале температур (от 40 до 1000 К в (La–Sr)₂CuO₄ [5]) во всех оксидных соединениях этого класса $\rho(T) \sim T$. Большая величина $\rho(T) \approx 0,3\text{--}3$ мОм·см, соответствующая минимальной моттовской проводимости $\sigma \approx 3 \cdot 10^2$ (Ом·см)⁻¹, означает, что длина свободного пробега близка здесь к межатомному расстоянию. В этом случае отсутствие насыщения $\rho(T)$ при высоких T не позволяет объяснить линейную зависимость рассеянием электронов на подходящих квазичастицах (например, фононах), число которых линейно увеличивается с T . Таким образом, механизм проводимости в ВТСП пока не ясен и требует более детального изучения.

Первые же исследования облученных быстрыми нейtronами ВТСП показали [4, 6], что беспорядок меняет их свойства в такой комбинации, которая ранее никогда не наблюдалась экспериментально. Мы увидим, однако, что по крайней мере часть результатов поддается удовлетворительной интерпретации в рамках теории локализации электронов в сильно разупорядоченных системах. В силу этого подобные исследования представляют интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования T_c , структуры, электросопротивления $\rho(T)$, производной второго критического поля (dH_{c2}/dT) $_{T=T_c} \equiv H_{c2}'$, магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и ЯКР облученных быстрыми нейtronами соединений RBa₂Cu₃O₇ (R=Y, Er, Ho), La_{1.33}Sr_{0.17}CuO₄, Bi–Sr–Ca–Cu–O, а также теоретическую интерпретацию наблюдаемых эффектов. Для устранения возможных «термохимических» эффектов, связанных с диффузией кислорода (для RBa₂Cu₃O₇ эти эффекты вероятны при температурах, лишь немного превышающих комнатную), облучение проводили при температуре жидкого азота.

2. Методика экспериментов

Образцы RBa₂Cu₃O₇ получали по керамической технологии из оксидов R₂O₃, CuO и карбоната бария [7]. Образцы были рентгеновски однофазными и, по данным *ac*-восприимчивости χ_{ac} , имели резкий сверхпроводящий переход с полной экранировкой объема сверхпроводящими токами. Ширина СП перехода, определенная из измерений χ_{ac} и скачка теплопроводности, составляла $\Delta T_c \approx 4$ К. Образцы Bi–Sr–Ca–Cu–O, приготовленные по технологии, описанной в работе [8], содержали незначительное (не более 5%) количество CuO и имели $T_c(\rho=0)=72$ К, $\Delta T_c \approx 10$ К, $\rho_{120\text{ K}} = -0,95 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, $\rho_{300\text{ K}}/\rho_{100\text{ K}} = 1,8$.

Хорошо известно, насколько свойства соединений RBa₂Cu₃O_{7-δ} чувствительны к содержанию кислорода. Поэтому при исследовании эффектов радиационного разупорядочения прежде всего необходимо выяснить, к каким изменениям в кислородной подрешетке приводит облучение. С этой целью мы исследовали структуру как облученных, так и кислородно-дефицитных образцов YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Последние приготавливали по спе-

циальной равновесной методике, которая отличается от закалки тем, что одновременно с медленным понижением температуры изменялось и давление кислорода, причем таким образом, чтобы все время сохранялись условия термодинамического равновесия для состава с заданным содержанием кислорода. Подробные результаты исследования кислородной стехиометрии в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ опубликованы в [9].

Структурные исследования проводили при комнатной температуре методами рентгеновской ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$) и нейтронной ($\lambda=1,52 \text{ \AA}$, разрешение $\Delta d/d \approx 0,3\%$) дифракции. Для уточнения кристаллической структуры дифракционные данные обрабатывались с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвелда [10] с использованием интенсивностей 153–194 рефлексов. В процессе расчета уточняли параметры решетки, координаты атомов, фактор Дебая – Валлера в изотропном приближении и заселенности кристаллографических позиций. Параметры решетки, полученные из нейтронографических и рентгеновских исследований, совпадают с точностью 0,002 Å. Измерения электросопротивления проводили стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе. Регистрацию температуры осуществляли германием термометром сопротивления с точностью не хуже 0,05 K в интервале $1,5 < T < 20 \text{ K}$. Выше 20 K температуру регистрировали платниковым термометром с точностью 0,05 K. Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея в интервале температур от 4,2 до 300 K в поле 0,6 Tl. Методы исследований ЯКР описаны в работах [11, 12].

Облучение быстрыми нейтронами ($E \geq 1 \text{ МэВ}$) проводили при температуре жидкого азота до флюенса $2 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

3. Экспериментальные результаты

a) Сверхпроводящие свойства

Температура СП перехода T_c в ВТСП ($\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$, $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$, Bi-Sr-Ca-Cu-O) падает при облучении быстрее, чем в ранее изученных соединениях (A-15, фазы Шевреля) [3, 13]. Так, облучение флюенсом $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ сопровождается уменьшением T_c в Nb_3Sn на $\approx 25\%$, в SnMo_6S_8 – на 70%, а в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ и Bi-Sr-Ca-Cu-O – исчезновением сверхпроводимости.

Зависимость T_c от $\rho_{\Phi}^{100 \text{ K}} / \rho_{\text{исх}}^{100 \text{ K}}$, величины, характеризующей относительный беспорядок в системе, по данным табл. 1, близка к линейной и совпадает с полученной в работе [14]. Во всех перечисленных соединениях введение дефектов приводит к сильному уширению СП переходов (рис. 1, 2). По данным *ac*-восприимчивости, при $\Phi \leq 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ образцы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$, отожженные при 300 K, имеют полную экранировку объема СП токами. В образце, облученном флюенсом 10^{19} см^{-2} , экранируется всего $\sim 20\%$ объема, а по измерениям электросопротивления, наблюдается полный СП переход. Величина T_c облученных образцов частично восстанавливается после отжига при температурах 200 и 300 K в течение 20 мин. Недельный отжиг при комнатной температуре приводит к дальнейшему восстановлению T_c и к сужению СП перехода (рис. 1 и 2).

После облучения флюенсом $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в соединениях $\text{NbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$, $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ и Bi-Sr-Ca-Cu-O сверхпроводимость не наблюдается до 1,7 K, а температурная зависимость $\rho(T)$ указывает на локализацию электронов проводимости. После отжига при 300 K в этих соединениях появляется сверхпроводящий переход (рис. 2 для Bi-Sr-Ca-Cu-O), но сохраняется неметаллический характер зависимости $\rho(T)$ ($d\rho/dT < 0$).

В соединениях $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ величина производной второго критического поля H_{c2}' , измеренная на середине СП перехода в пределах экспериментальной неопределенности, связанный с большой

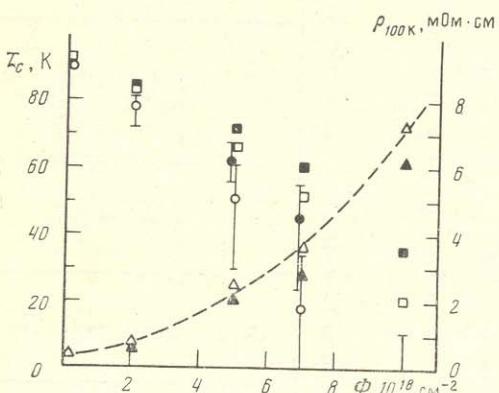


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние, определенной по измерениям электросопротивления (T_c^0) и ac-восприимчивости (T_c^χ) (левая шкала) и электросопротивления при $T=100$ К, ρ_{100} к (правая шкала), от флюенса быстрых нейтронов для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$; \circ , \bullet — T_c^0 после облучения при 80 К и отжига при $T=300$ К в течение 2 недель соответственно; вертикальными отрезками показана ширина перехода; \square , \blacksquare — T_c^0 после отжига при 300 К в течение 2 ч и 2 недель соответственно; \triangle , \blacktriangle — ρ_{100} к после отжига при 300 К в течение 2 ч и 2 недель соответственно

Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления ρ для соединения $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, облученного быстрыми нейтронами флюенсами $\Phi=7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (1), $\Phi=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (2), $\Phi=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (3) и $\Phi=0$ (4). Индексы a , b соответствуют отжигам при $T=200$ и 300 К в течение 20 мин

ширины СП перехода, не изменяется при возрастании ρ_{100} к на порядок величины. Отметим, что в металлических упорядоченных соединениях увеличение электросопротивления должно приводить к росту H_{c2}' , что наблюдалось ранее в облученных соединениях А-15 [3] и фазах Шевреля [13].

б) Структура разупорядоченных образцов

Основная информация о структурных изменениях при облучении соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ (такой состав имел исходный образец) получена из нейтронографических исследований. Для расчета структурных параметров мы использовали модель элементарной ячейки, предложенную в [15] (пространственная группа $Pmmn$). Разностные картинки между профилями экспериментальных и расчетных нейтронограмм всех исследованных образцов показали хорошую сходимость (фактор сходимости $R \leq 5\%$) и не выявили дополнительных пиков. Это указывает на однодофазность как исходных, так и облученных образцов. Уточненные структурные параметры образцов с различной степенью разупорядочения приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 даны аналогичные сведения о кислородно-дефицитных образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9]. Отметим, что в последних ширина рефлексов не изменяется с увеличением δ , что указывает на

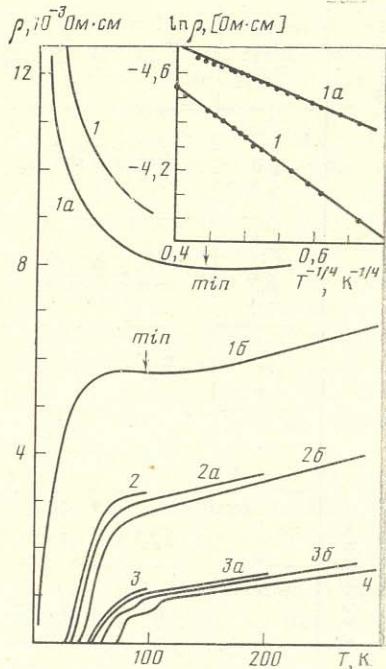


Рис. 2

Таблица 1

Параметры образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ до и после облучения

$\Phi, 10^{18}$ см^{-2}	t	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	по данным пейтрографии				R	T_c^0, K	T_c^χ, K	$\rho_{300 \text{ K}},$ $\text{мОМ}\cdot\text{см}$	$H'_{\text{c}^2},$ $\text{Тл}/\text{К}$	
					$N(\text{O}(4))$	$N(\text{O}(5))$	$B_{\text{из}}$	$7-\delta$						
0	—	3,823	3,884	14,670	$0,90 \pm 0,05$	0	0,59	$6,90 \pm 0,05$	0,060	3,41	93	0,40	2,9	
2	2 ч	—	3,826	3,886	14,695	0,69	0,08	0,77	—	—	83	0,73	3,4	
2	2 нед	—	3,828	3,887	14,696	0,73	0,08	0,99	6,81	0,060	2,82	0,64	4,27	
2	2 нед	2 ч	—	3,837	3,894	14,705	—	—	—	0,059	4,05	66	2,49	3,4
5	2 ч	—	3,843	3,898	14,747	—	—	—	—	0,057	—	51	2,07	2,89
7	2 ч	—	3,844	3,893	14,724	—	—	—	—	0,054	—	48	3,53	2,2
10	2 ч	—	3,843	3,898	14,747	—	—	—	—	—	60	—	2,79	—
10	2 нед	2 ч	—	3,844	3,893	14,724	—	—	—	—	35	—	7,3	3,48
20	2 нед	2 ч	—	3,844	3,893	14,724	0,62	0,46	1,1	—	—	100	6,2	2,8
20	2 нед	2 ч	—	3,844	3,893	14,724	—	—	—	—	—	30	5,5	—
								6,78	0,049	4,00	—	—	—	—

Обозначения: $B_{\text{из}}$ — обобщенный фактор Дебая — Валпера, учитывающий статические смещения атомов, R — фактор сходимости, $N(O(l))$ — числа заполнения кислородных позиций, t — время отнига при $T=300 \text{ K}$.

Таблица 2

Параметры образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием кислорода (обозначения как в табл. 1)

$7-\delta$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$N(\text{O}(4))$	$N(\text{O}(5))$	$B_{\text{из}}$	R	T_c^0, K	T_c^χ, K	$\rho_{300 \text{ K}},$ $\text{мОМ}\cdot\text{см}$	$b-a, \text{\AA}$
$6,90 \pm 0,05$	3,823	3,884	14,670	$0,90 \pm 0,05$	0	0,59	3,41	93	91	0,40	1,03
$6,69$	3,825	3,884	14,707	0,67	0,02	0,66	3,94	74	64,5	0,73	1,48
$6,56$	3,828	3,881	14,709	0,53	0,03	0,71	5,1	60	59	0,95	1,92
$6,44$	3,837	3,878	14,741	—	—	—	—	52	48,5	1,58	3,14
$6,36$	3,840	3,876	14,747	0,34	0,02	0,72	5,00	37,5	34,5	3,03	4,05
$6,23$	3,850	3,872	14,787	0,47	0,06	0,68	4,47	—	—	19,3	45,5
$6,45$	3,859	3,859	14,809	0,075	0,075	0,70	4,3	—	—	70	59
$6,4 \pm 0,05$	3,859	3,859	14,816	0,05	0,05	0,70	4,55	—	—	—	—
$6,0 \pm 0,05$	3,863	3,863	14,831	0	0	0,55	7,01	—	—	—	—

отсутствие примесей изоструктурных фаз с близкими значениями кристаллографических параметров (т. е. с другими δ). Это означает, что в образцах с пониженным содержанием кислорода, приготовленных по равновесной технологии, кислород достаточно однородно распределен по объему. Из табл. 1 видно, что содержание кислорода в облученных образцах практически не изменяется. Хотя суммарное заполнение кислородных позиций O(4) и O(5) слегка уменьшается (от $x=6,95\pm 0,05$ в исходном образце до $x=6,78\pm 0,05$ при $\Phi=2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$), взвешивание образцов до и после облучения показывает, что масса образца уменьшается не более чем на 0,15% (скорее всего, из-за механических повреждений). Это соответствует увеличению δ не более чем на 0,01. Измерение теплоемкости облученных образцов [4] и сравнение с данными по теплоемкости кислородно-дефицитных образцов [9] подтверждает, что облучение не приводит к сколько-нибудь существенному уменьшению $x=7-\delta$. Таким образом, деградация T_c под облучением не является результатом простого уменьшения концентрации кислорода в образце.

Более того, из приведенных в табл. 1 и 2 данных следует, что падение T_c в этих случаях сопровождается различными изменениями кристаллической структуры. При уменьшении x параметр решетки с линейно растет, степень орторомбичности (разность значений параметров $(b-a)$) уменьшается и при $x \approx 6,2$ структура становится тетрагональной. В зависимости T_c как от x (это было обнаружено еще в [16, 17]), так и от $(b-a)$ (обе зависимости имеют подобный вид) можно выделить интервалы значений x ($6,4 < x < 6,8$) и $(b-a)$ ($0,04 < (b-a) < 0,055 \text{ \AA}$), внутри которых T_c изменяется медленнее, чем вне их. Сверхпроводимость исчезает при $x \approx 6,3$, т. е. вблизи перехода в тетрагональную структуру. При облучении сверхпроводимость полностью подавляется в образцах с существенной орторомбичностью $(b-a) \approx 0,05 \text{ \AA}$. Падение T_c , таким образом, не связано с самим по себе орто-тетра-превращением. В обоих рассматриваемых случаях отличаются и конфигурации кислородных вакансий в плоскости Cu(1)-O. В радиационно разупорядоченных образцах атомы кислорода частично перераспределяются между позициями O(4) и O(5) (вероятно, это и приводит к уменьшению $(b-a)$). В кислородно-дефицитных образцах заселенность позиций O(4) уменьшается, но позиции O(5) заполняются очень слабо и лишь непосредственно перед превращением в тетрагональную структуру, когда сверхпроводимость уже отсутствует. Естественно, в тетрагональной фазе эквивалентные позиции O(4) и O(5) заполнены с равной вероятностью.

Радиационное разупорядочение приводит к существенному увеличению обобщенного фактора Дебая-Валлера, учитывающего статические и динамические смещения атомов (табл. 1). При уменьшении содержания кислорода фактор Дебая-Валлера увеличивается в меньшей степени (табл. 2).

Таким образом, структурные исследования показывают, что в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ при введении радиационных дефектов происходит частичное перераспределение атомов кислорода между позициями O(4) и O(5), возрастает фактор Дебая-Валлера, увеличиваются параметры решетки a , b и c (табл. 1). Вероятно, что вследствие значительных атомных смещений (статических плюс динамических) из своих «законных» позиций в решетке возникает хаотический потенциал, который и определяет рассматриваемые ниже изменения физических свойств ВТСП при разупорядочении.

в) Электросопротивление

На рис. 2, 3 представлены температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ соединений Bi-Sr-Ca-Cu-O, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ и $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{-CuO}_4$, облученных быстрыми нейтронами при 80 К и отожженных при различных температурах. Во всех этих материалах кривые $\rho(T)$ при раз-

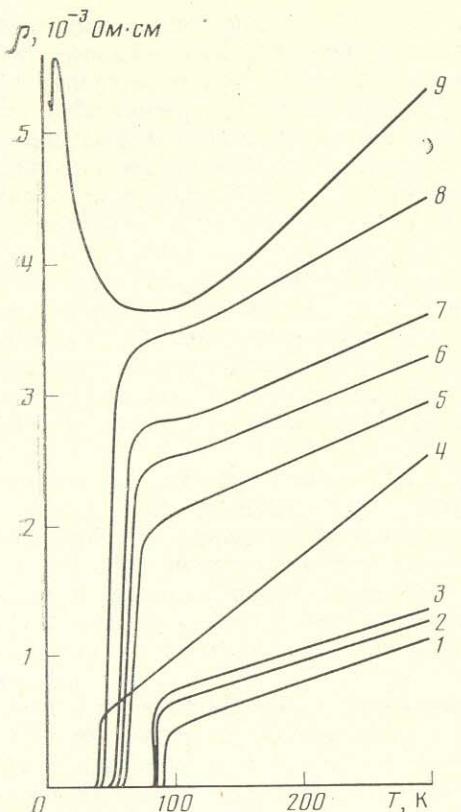


Рис. 3

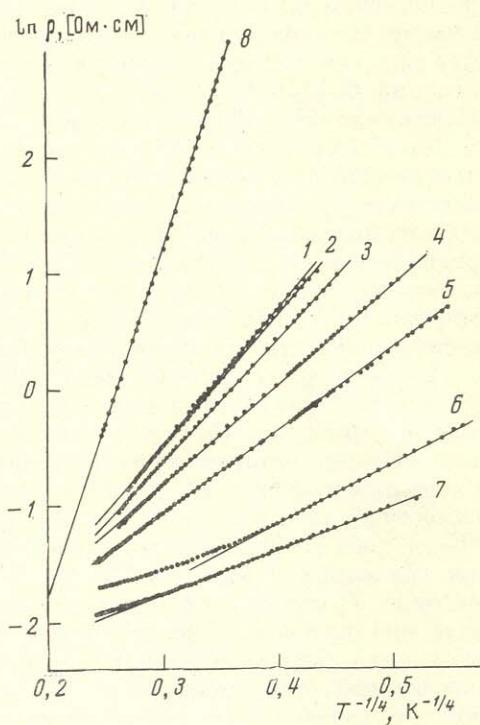


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость ρ образцов YBaCuO (кривые 1–3, 5–8) и $\text{LaSr}\cdot\text{CuO}$ (4, 9), облученных быстрыми нейтронами: 1 – $\Phi=0$, 3, 6, 8 – облучение при 80 К флюенсами $\Phi=2,5$ и $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ +отжиг 2 ч при 300 К; 2, 5, 7 – облучение $\Phi=2,5$ и $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ +отжиг 2 недели при 300 К; 4 – $\Phi=0$; 9 – облучение $\Phi=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ +отжиг 2 ч при 300 К

Рис. 4. Зависимость $\ln \rho$ от $T^{-1/4}$ для соединений YBaCuO , облученных флюенсом $\Phi=1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при 80 К без отогрева (кривая 1), после отжигов в течение 20 мин при температурах $T=150$ К (2), 200 К (3), 250 К (4), 300 К (5), в течение 2 нед при $T=300$ К (7); для LaSrCuO : $\Phi=2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, отжиг 2 ч при 300 К (6); для La_2CuO_4 : $\Phi=2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, отжиг 2 ч при 300 К (8)

упорядочении изменяются одинаковым образом. При малых флюенсах $\Phi < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ сохраняется линейная зависимость $\rho(T)$ при $T > T_c$, величина $d\rho/dT$ увеличивается приблизительно на 30%. В области флюенсов $(5-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на кривых $\rho(T)$ одновременно присутствуют участок с $d\rho/dT > 0$ (высокие температуры) и участок с $d\rho/dT < 0$ (низкие T). При $\Phi > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ $\rho(T)$ следует характерной для проводимости по локализованным состояниям зависимости:

$$\rho(T) = a \exp(Q/T^{1/4}), \quad (1)$$

$$Q = 2,1 [N(E_F) R_{loc}^3]^{-1/4}.$$

В области флюенсов $\Phi > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ (сверхпроводимость отсутствует) $\rho(T)$ хорошо описывается зависимостью (1) в широком интервале температур 2–300 К (рис. 2, 4).

Радиационные дефекты, возникающие в ВТСП после облучения быстрыми нейтронами при $T=80$ К, относительно нестабильны: изохронный отжиг в течение 20 мин при $T=200$ и 300 К приводит к частичному вос-

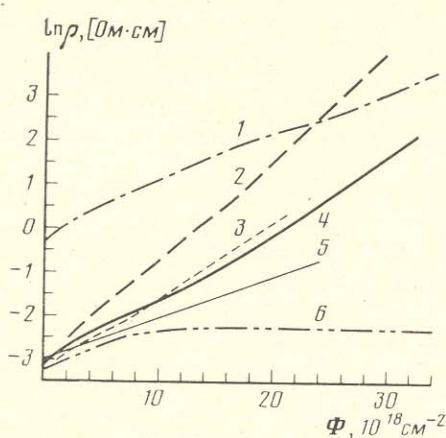


Рис. 5

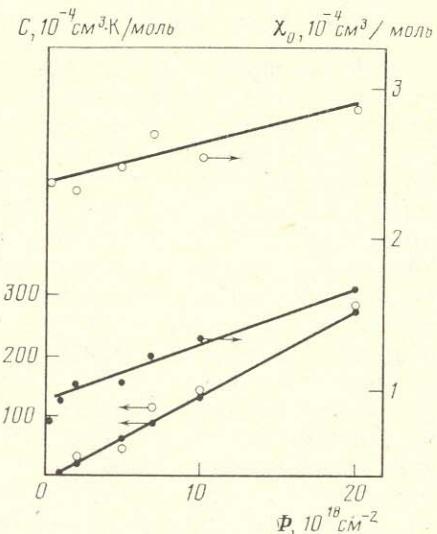


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\lg \rho$ от флюенса Φ , полученная в процессе облучения при $T = 80$ К: 1 – La_2CuO_4 , 2 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, 3 – монокристалл $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, измерения ρ перпендикулярно оси c , 4 – $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$, 5 – $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, 6 – SnMo_6S_8

Рис. 6. Зависимость константы Кюри C и температурно-независимого вклада χ_0 в магнитную восприимчивость от нейтронного флюенса Φ для $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$ (●) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ (○). Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ значения C даны в пересчете на один атом Cu в элементарной ячейке

становлению T_c (рис. 2–4). При более длительном отжиге при комнатной температуре (2 недели) происходит дальнейшее восстановление T_c и других свойств.

В табл. 1 приведены параметры соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различной степенью дефектности. Отметим, что $\rho(T)$ при фиксированной температуре (например, $\rho(100)$) увеличивается с флюенсом более быстро, чем по линейному закону, даже в области малых флюенсов $\Phi < 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (сверхпроводящие образцы). Более ясно нелинейное (точнее говоря, экспоненциальное) возрастание $\rho_{80 \text{ K}}$ с ростом флюенса Φ видно на рис. 5, где показаны зависимости ρ от Φ , полученные при измерениях непосредственно в процессе облучения соединений La_2CuO_4 , $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, а также монокристаллического образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c \approx 80$ К, измерения ρ проводили в направлении, перпендикулярном оси c). Здесь же показана аналогичная зависимость для соединения SnMo_6S_8 , электросопротивление ρ которого пропорционально флюенсу при малых Φ и насыщается при больших Φ . Экспоненциальное возрастание ρ с увеличением Φ (или концентрации дефектов) во всех ВТСП можно связать с эффектами локализации, появляющимися уже при самых малых степенях беспорядка в образцах, имеющих относительно высокие T_c . Когда T_c уменьшается или полностью подавляется (рис. 2, 3), локализация видна непосредственно по характерной температурной зависимости электросопротивления (1).

Таким образом, электронная система в упорядоченных ВТСП очень близка к андерсоновскому переходу металл – диэлектрик. Наблюдаемое изменение ρ в зависимости как от флюенса, так и от температуры можно описать с помощью предложенной в [4] эмпирической формулы

$$\rho(T) = f(T) \exp(b\Phi/T^{\eta}). \quad (2)$$

г) Магнитная восприимчивость, ЯКР, ЯМР

Для исходного образца $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_{4-y}$ магнитная восприимчивость уменьшается с понижением температуры от $0,77 \cdot 10^{-4}$ (при 300 К) до $0,66 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ (при 40 К), что отражает изменение спинового вклада в χ в результате происходящего при $T \sim 300$ К структурного перехода из тетрагональной фазы в орторомбическую [18, 19]. Оценки спинового вклада в восприимчивость для этого материала дают $\chi_{sp}=0,35 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ при $T=40$ К. Магнитная восприимчивость исходного соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ не зависит от температуры.

При облучении соединений $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ в температурных зависимостях магнитной восприимчивости обнаруживается много общего: а) в области температур от T_c до 300 К зависимости $\chi(T)$ удовлетворительно описываются выражением $\chi(T)=\chi_0+C/(T-\Theta)$. Значения χ_0 и константы Кюри C в зависимости от флюенса Φ приведены на рис. 6; б) в исследованном интервале магнитных полей $B=0,1-0,7$ Тл отсутствует полевая зависимость χ ; в) с увеличением флюенса наблюдается рост не зависящего от температуры вклада χ_0 ; г) величина Θ изменяется от нуля (для слабо разупорядоченных образцов) до $\Theta=-4(2)$ К (в образцах с максимальным флюенсом); д) значение C пропорционально Φ . Обращает на себя внимание втрое большая крутизна роста $C(\Phi)$ в образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ по сравнению с $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$. На наш взгляд, это дает основание предположить, что температурные зависимости типа Кюри – Вейссса связаны с изменениями в ближайшем окружении атомов меди, приводящими к появлению локализованных моментов на этих атомах. На образцах с $\Phi=2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ были предприняты попытки обнаружить сигналы ЭПР ($v=9 \cdot 10^{10}$ Гц) в области температур 4–300 К. Его отсутствие (по-видимому, из-за большой ширины) позволяет дать верхнюю границу времен релаксации момента $T_1 < 10^{-10}$ с. Это значение является типичным для большинства сплавов переходных металлов с ярко выраженным парамагнетизмом. Отметим, что хотя при уменьшении содержания кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, как и при радиационном разупорядочении, в магнитной восприимчивости появляется кюри-вейссовский вклад, не зависящая от температуры компонента χ_0 в этих двух случаях ведет себя различным образом: падает с ростом δ и растет при облучении.

В исходном образце $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ величину χ_0 определяют три основных вклада: диамагнетизм ионных остовов (χ_{dia}), ван-Флековский (χ_{vv}) и паулиевский (χ_{sp}) парамагнетизм. При учете электронных корреляций в зоне проводимости паулиевский вклад связан с одночастичной плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$:

$$\chi_{sp}=2\mu_B^2 N(E_F)/[1-JN(E_F)], \quad (3)$$

где J – обменный интеграл. Для выяснения тенденции изменения χ_0 при облучении были проведены измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{63}Cu в позициях Cu(1) (в цепочках, частота линии ЯКР $v_Q=22$ МГц) и Cu(2) (в плоскостях, $v_Q=31,5$ МГц). Эволюция спектров ЯКР на ядрах ^{63}Cu в позициях Cu(2) (рис. 7), как и в кислородно-дефицитных образцах [12], связана с конфигурацией вакансий в позициях O(4), но только вакансии созданы не в результате удаления кислорода из образца, а из-за перераспределения между позициями O(4) и O(5). В нормальном состоянии величина T_1 определяется флукутирующей частью магнитных сверхтонких взаимодействий магнитного момента ядра с электронами зоны проводимости

$$(TT_1)^{-1}=H_{HF}\chi_{sp}^2 K(JN(E_F)), \quad (4)$$

где H_{HF} – величина сверхтонкого поля, создаваемого на ядрах ^{63}Cu d -электронами посредством обменной поляризации валентных и внутренних s -оболочек меди. Коэффициент K учитывает возможные отличия локаль-

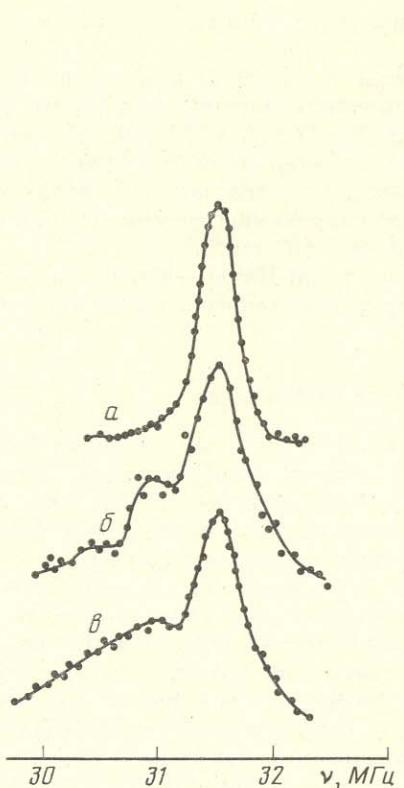


Рис. 7

Рис. 7. Спектры ЯКР ядер ^{63}Cu в позициях Cu(2) при $T=78$ К: α – исходный образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, $T_c=93$ К; β – образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, облученный флюенсом $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $T_c=71$ К; γ – образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$, $T_c=69$ К

Рис. 8. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{63}Cu в позициях Cu(2) соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: \circ – исходный образец, $T_c=93$ К; \bullet – облученный флюенсом $\Phi=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $T_c=71$ К

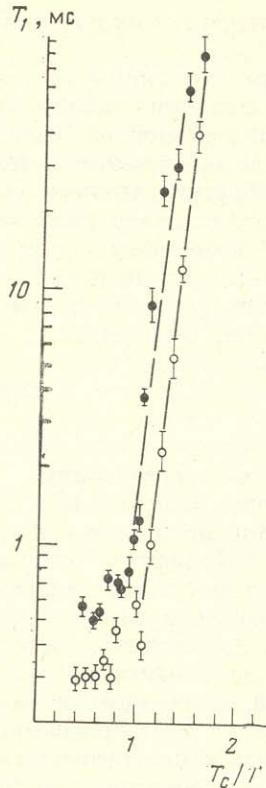


Рис. 8

ной восприимчивости $\chi(q)$ от ее среднего значения. Для изотропной ферми-поверхности $K \approx 1$. При увеличении анизотропии распределения электронной плотности возможен рост K , наиболее сильно проявляющийся в одномерных проводниках ($K \gg 1$). На рис. 8 приведена температурная зависимость времени релаксации T_1 на ядрах ^{63}Cu (позиции Cu(2)) в исходном и облученном ($T_c=70$ К, $\Phi=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$. В нормальном состоянии ($T > T_c$) время T_1 при разупорядочении возрастает от 0,3 до 0,57 мс. Увеличение времени спин-решеточной релаксации T_1 , только в гораздо большей степени, происходит и при изменении кислородного состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: увеличение δ от 0 до $\delta=0.2$ ($T_c \approx 70$ К) сопровождается увеличением T_1 примерно в 300 раз. Если, согласно (4), эти изменения связать только с уменьшением $N(E_F)$, то в первом случае (при облучении флюенсом $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) плотность состояний уменьшается в 1,25 раза, а во втором – более чем на порядок. Рост χ_0 при облучении и одновременное увеличение времени спин-решеточной релаксации T_1 показывают, что попытка объяснить их изменения только вариациями $N(E_F)$ приводит к противоречию.

В позициях Cu(1) облученного образца в нормальном состоянии наблюдается распределение времен релаксации с общей тенденцией их роста. Наличие такого распределения затрудняет анализ изменения T_1 при температурах ниже T_c и свидетельствует о возникновении беспорядка

ка в электронном окружении атомов меди в позиции Cu(1) облученного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$.

В сверхпроводящем состоянии при $T_c > T > T_c/2$ в облученном образце, как и в исходном, наблюдается близкий к экспоненциальному рост времени спин-решеточной релаксации $T_1 \sim \exp(\Delta/kT)$ (рис. 8), что связывается с возникновением щели Δ в электронном спектре. Зависимость $\ln T_1$ от обратной температуры практически одинакова в обоих образцах и $2\Delta/kT_c = 12 \pm 2$, что указывает на сохранение режима очень сильной связи в образце, облученном флюенсом $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Отметим в заключение, что вклад типа Кюри – Вейсса в магнитную восприимчивость появляется в облученных образцах уже при самых малых степенях беспорядка.

4. Обсуждение результатов

Как мы видели выше (разд. 3 в), при некоторых степенях беспорядка, вызванного радиационным воздействием, температурная зависимость электросопротивления ВТСП следует формуле Мотта (1). Это означает, что система находится с диэлектрической стороны перехода металл – диэлектрик. Причем в отличие от кислородно-дефицитных систем типа 1–2–3 переход этот происходит без изменения химического состава и, следовательно, вызван лишь возникновением хаотического потенциала (переход Андерсона). Нейтронографические исследования показывают, что речь идет о простых дефектах типа случайных атомных смещений, более или менее хаотически распределенных по образцу. Простой характер дефектов подтверждается и их относительной нестабильностью по отношению к кратковременным низкотемпературным отжигам. Напомним, что в образцах, облученных флюенсами $(5–7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, отжиги приводят к восстановлению и сверхпроводимости и линейного хода $\rho(T)$ при температурах выше 100 К (см. разд. 3 в). Хотя зависимость типа (1) непосредственно проявляется на эксперименте только при больших флюенсах (когда T_c либо низка, либо отсутствует), локализованные состояния в системе возникают, по-видимому, гораздо раньше. Экспоненциальный рост электросопротивления при облучении, начинающийся с самых малых флюенсов, неизменность производной второго критического поля H_{c2}' , несмотря на столь быстрый рост электросопротивления, как, вероятно, и появление кюри–вейссовского вклада в магнитную восприимчивость, естественно рассматривать как свидетельства существования локализованных состояний даже в очень слабо разупорядоченных образцах, обладающих еще достаточно высокими T_c . (Поскольку происхождение линейной температурной зависимости $\rho(T)$ в исходном и слабо разупорядоченных образцах недостаточно ясно (см. Введение), она не может служить доказательством отсутствия локализованных состояний.)

При малых степенях беспорядка радиус локализации R_{loc} достаточно велик. Поэтому вклад локализованных состояний в сопротивление, задаваемый формулой (1), должен проявляться при очень низких температурах [20]. Высокие T_c ограничивают снизу температурный интервал измерения электросопротивления нормального состояния, не давая возможности наблюдать локализационные эффекты непосредственно на кривых $\rho(T)$. Увеличение степени беспорядка ведет к уменьшению R_{loc} , в результате чего температурный интервал для (1) расширяется. Поскольку при этом уменьшается T_c , то при средних флюенсах на кривых $\rho(T)$ появляются участки с $d\rho/dT < 0$, простирающиеся до все более высоких температур по мере увеличения беспорядка (т. е. уменьшения R_{loc}). Отсюда можно заключить, что подавление сверхпроводимости связано не с самим фактом возникновения локализованных состояний, а с существенным уменьшением радиуса локализации по мере роста беспорядка в системе.

а) Локализация и сверхпроводимость в квазидвумерных системах (теория)

То, что сильное разупорядочение может привести к радикальному изменению электронных состояний вблизи уровня Ферми, в частности к переходу металл — диэлектрик, вызванному локализацией электронов (переход Андерсона), хорошо известно [21]. В квазидвумерных системах, к которым относятся исследуемые в настоящей работе высокотемпературные сверхпроводники, следует ожидать существенного усиления эффектов локализации, что связано с известной выделенностью двумерного пространства: в этом случае локализация электронов возникает уже при сколь угодно слабом беспорядке [22].

В неупорядоченной системе электроны находятся в некоторых собственных состояниях $\varphi_v(r)$, определяемых точным решением одноэлектронного уравнения Шредингера в соответствующем случайному поле. Эти состояния могут быть как делокализованными, так и локализованными, в зависимости от степени беспорядка и от их энергии. Куперовское спаривание в такой системе осуществляется между состояниями $\varphi_v(r)$ и $\varphi_v^*(r)$, обращенными по времени. В предположении о самоусредненности сверхпроводящего параметра порядка такая задача была решена Андерсоном [2], который показал, что температура сверхпроводящего перехода фактически не зависит от характера состояний $\varphi_v(r)$ при заданном взаимодействии, приводящем к спариванию, вблизи уровня Ферми. Единственное ограничение, возникающее для локализованных состояний, связано с известной дискретностью электронного спектра в области локализации (эффект отталкивания уровней) [21].

По самому смыслу явления локализации ясно, что, несмотря на отличие усредненной плотности состояний от нуля при всех энергиях в зоне, состояния, достаточно близкие по энергиям, находятся на достаточно больших пространственных расстояниях друг от друга. В силу экспоненциального спадания волновых функций это приводит к отсутствию туннелирования. Ясно, с другой стороны, что куперовское спаривание может происходить только между электронами, центры локализации которых находятся в пределах сферы с радиусом порядка длины локализации R_{loc} (только их волновые функции перекрываются!). Однако эти состояния расщеплены по энергии на величину порядка $[N(E)R_{loc}^3]^{-1}$ [21]. Очевидно, нужно потребовать, чтобы величина сверхпроводящей щели Δ (при $T=0$) существенно превышала это расщепление:

$$\Delta \sim T_c \gg [N(E)R_{loc}^3]^{-1}, \quad (5)$$

т. е. чтобы на энергетическом интервале $\sim\Delta$ располагалось много дискретных уровней, центры локализации которых находятся внутри области $\sim R_{loc}$. Тогда задача о куперовском спаривании в области $\sim R_{loc}$ качественно не отличается от таковой в металлическом состоянии. Очевидно, что (5) эквивалентно требованию достаточной величины радиуса локализации [23, 24]:

$$R_{loc} \gg [N(E)\Delta]^{-\frac{1}{3}} \sim \left(\xi_0 \frac{\hbar^2}{p_F^2} \right)^{\frac{1}{3}} \sim (\xi_0 a^2)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

где $\xi_0 = \hbar v_F/T_c$ — длина когерентности теории БКШ, $p_F = \hbar/a$ — импульс Ферми (a — межатомное расстояние, v_F — скорость Ферми). В высокотемпературных сверхпроводниках с характерными для них большими величинами Δ и малыми ξ_0 после перехода в состояние андерсоновского диэлектрика условие типа (5), (6) может быть удовлетворено в значительном интервале параметров. Условие (6) имеет простой физический смысл [23, 24]: радиус локализации должен существенно превышать характерный размер куперовских пар в сильно неупорядоченной системе. Это

и есть качественный критерий возможности существования сверхпроводимости в андерсоновском диэлектрике.

Предыдущие рассуждения относятся к трехмерным изотропным системам, которые и рассматривались в работах [23, 24]. Качественные выводы можно, конечно, применять и к экспериментальным данным, полученным на керамических (поликристаллических) образцах. В то же время квазидвумерный характер рассматриваемых нами высокотемпературных сверхпроводников приводит к определенным отличиям от результатов работ [23, 24], которые надо иметь в виду при обсуждении экспериментальных данных. Поэтому ниже мы кратко остановимся на необходимых изменениях, которые нужно учесть в квазидвумерном случае. В основном мы будем интересоваться коэффициентом при градиентном члене в разложении Гинзбурга — Ландау для свободной энергии сверхпроводника, определяющего мейсснеровский отклик системы.

В качестве одноэлектронной модели перехода Андерсона примем самосогласованную теорию локализации [25], в рамках которой можно провести до конца вычисления всех интересующих нас величин, в том числе и для квазидвумерного случая [26]. Характер движения электронов в неупорядоченной системе определяется в этой теории двухчастичной функцией Грина, имеющей диффузионный вид:

$$\Phi(\mathbf{q}\omega) = -\frac{N(E_F)}{\omega + iD_{\parallel}(\omega)q_{\parallel}^2 + iD_{\perp}(1-\varphi(q_{\perp}))}, \quad (7)$$

где $D_{\parallel, \perp}$ — продольный и поперечный (по отношению к хорошо проводящим слоям) обобщенные коэффициенты диффузии, $\varphi(q_{\perp}) = \cos q_{\perp}a_{\perp}$, $q_{\parallel, \perp}$ — продольные и поперечные компоненты \mathbf{q} , a_{\perp} — расстояние между слоями квазидвумерной решетки. Для простоты мы считаем движение электрона изотропным в хорошо проводящем слое.

Обобщенный коэффициент диффузии определяется в этой теории из решения уравнений самосогласования следующего вида [26]:

$$D_{\parallel, \perp}(\omega) = D_{\parallel, \perp}^0 - \frac{1}{\pi N(E_F)} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{D_{\parallel, \perp}(\omega)}{-i\omega + D_{\parallel}(\omega)q_{\parallel}^2 + D_{\perp}(\omega)[1-\varphi(q_{\perp})]} \quad (8)$$

Здесь $D_{\parallel}^0 = v_F^2\tau/2$, $D_{\perp}^0 = (wa_{\perp})^2\tau$ — затравочные (друдевские) коэффициенты диффузии, w — интеграл переноса между плоскостями (слоями), τ — время свободного пробега в хорошо проводящей плоскости квазидвумерной системы.

Положение порога подвижности на шкале энергий определяется условием [26]

$$E_c = \frac{\hbar}{\pi\tau} \ln\left(\frac{2^{1/2}\hbar}{w\tau}\right), \quad (9)$$

так что $E_c \rightarrow \infty$ при $w \rightarrow 0$, что соответствует полной локализации в чисто двумерном случае [22]. При $E_F = E_c$ друдевская проводимость в слое сравнивается с так называемой минимальной металлической проводимостью [21]

$$\sigma_c'' = 2e^2 N(E_F) D_{\parallel}^0 (E_F - E_c) = \frac{1}{\pi^2} \frac{e^2}{\hbar a_{\perp}} \ln\left(\frac{2^{1/2}\hbar}{w\tau}\right), \quad (10)$$

где мы учли, что $N(E_F) = m/2\pi a_{\perp} \hbar^2$, m — эффективная масса электрона. Отсюда видно, что в квазидвумерном случае минимальная металлическая проводимость увеличена по сравнению с оценками Мотта [21] на логарифмический фактор, растущий в меру уменьшения перекрытия электронных

состояний на соседних плоскостях. Это означает, что в системе с сильной анизотропией проводимости двумерного типа, к каковым относятся изучаемые высокотемпературные сверхпроводники, величина минимальной металлической проводимости может заметно превышать величину $(3-5) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, характерную для изотропных трехмерных систем. Используя простые оценки, для отношения продольной и поперечной проводимостей имеем

$$\sigma_{0\parallel}/\sigma_{0\perp} = D_{\parallel}^0/D_{\perp}^0 = E_F \hbar^2 / w^2 m a_{\perp}^2,$$

так что

$$w\tau = E_F (\sigma_{0\perp}/\sigma_{0\parallel})^{1/2} (\hbar^2/E_F m a_{\perp}^2)^{1/2}.$$

Тогда для типичных значений $\sigma_{0\perp}/\sigma_{0\parallel} \sim 10^{-2}$, $E_F \tau/\hbar \sim 1$, $\hbar^2/E_F m a_{\perp}^2 \sim 1$ имеем $w\tau/\hbar \lesssim 0.1$, так что σ_c'' , согласно (10), может достигать величины $\gtrsim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С точки зрения этих оценок, уже исходные образцы высокотемпературных сверхпроводников, использовавшиеся в наших исследованиях, могут считаться близкими к переходу Андерсона.

Используя результаты для $D_{\parallel,\perp}(\omega)$, полученные в [26], и проводя вычисления аналогично [23], найдем для коэффициента при градиентном члене в разложении Гинзбурга — Ландау

$$c_{\parallel,\perp} = N(E_F) \xi_{\parallel,\perp}^2, \quad (11)$$

где для длины когерентности $\xi_{\parallel,\perp}$ получаются несколько различные выражения в зависимости от величины отношения $w^2\tau/2\pi T_c \hbar$, определяющего «степень двумерности» рассматриваемой задачи. Для случая

$$w^2\tau/2\pi T_c \hbar \gg 1,$$

соответствующего анизотропной, но трехмерной системе, имеем

$$\xi_{\parallel,\perp}^2 = \frac{\pi}{8T_c} D_{\parallel,\perp}^0 \left(\frac{E_F - E_c}{E_c} \right) \approx \xi_{\parallel,\perp}^0 l_{\parallel,\perp} \left(\frac{E_F - E_c}{E_c} \right), \quad (12)$$

где $\xi_{\parallel}^0 \sim \hbar v_F/T_c$, $\xi_{\perp}^0 \sim \hbar w a_{\perp}/T_c$, $l_{\parallel} = v_F \tau$ и $l_{\perp} = w a_{\perp} \tau$ — продольная и поперечная длины пробега. Это выражение справедливо в области проводимостей $\sigma_{\parallel} > \sigma^*$, где

$$\sigma^* \sim \sigma_{\parallel}^c \frac{\xi_{\parallel}^0}{l_{\parallel}} \left(\frac{T_c^2}{E_F w} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

Условие $w^2\tau/2\pi T_c \hbar \gg 1$ эквивалентно требованию

$$\xi_{\perp} \sim (\xi_{\perp}^0 l_{\perp})^{1/2} \gg a_{\perp},$$

откуда ясен его физический смысл.

В непосредственной окрестности перехода Андерсона для $\sigma_{\parallel} < \sigma^*$ имеем

$$\xi_{\parallel,\perp}^2 \approx \left(\frac{1}{16\pi^4} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{1}{2^{5/3}} \right) \zeta(5/3) \frac{D_{\parallel,\perp}}{(E_F T_c w)^{1/3} \tau} \approx (\xi_{\parallel,\perp}^0)^2 \left(\frac{T_c^2}{E_F w} \right)^{1/3}, \quad (14)$$

где $\zeta(x)$ — ζ -функция Римана.

Легко видеть, что при $w \sim E_F$ эти выражения переходят в найденные в работе [23] для трехмерного случая:

$$\xi^2 \approx \begin{cases} \frac{\pi}{8T_c} D_0 \left(\frac{E_F - E_c}{E_c} \right) \approx \xi_0 l \left(\frac{E_F - E_c}{E_c} \right), & \sigma > \sigma^*, \\ \left(\frac{D_0 l}{T_c} \right)^{1/3} \sim (\xi_0 l)^{1/3}, & \sigma < \sigma^*. \end{cases} \quad (15)$$

Здесь $D_0 = l^2/v_F^2\tau$, $l = v_F\tau$, а характерная проводимость равна

$$\sigma^* \approx \sigma_c (p_F \xi_0 / \hbar)^{-1/3} \approx \sigma_c (T_c / E_F)^{1/3}, \quad (16)$$

где $\sigma_c = e^2 p_F / \pi^3 \hbar^2$ — минимальная металлическая проводимость по Мотту [21].

Для случая $w^2\tau / 2\pi T_c \leq 1$, соответствующего «почти двумерной» системе, имеем

$$\begin{aligned} \xi_{\parallel, \perp}^2 &\approx \left\{ \begin{array}{l} \frac{D_{\parallel, \perp}^0}{\pi T_c} \frac{E_F - E_c}{E_c} \\ \left(\frac{1}{46\pi^4} \right)^{1/3} \frac{D_{\parallel, \perp}^0}{(E_F T_c w)^{2/3}\tau} \end{array} \right\} + \\ &+ \left(\frac{\pi^2}{8} - 1 \right) \frac{D_{\parallel, \perp}^0}{\pi T_c} \left(1 - \frac{1}{2\pi E_F \tau} \ln \frac{1}{2\pi T_c \tau} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

где верхнее выражение справедливо при $\sigma_{\parallel} > \sigma^*$, а второе — в обратном случае. Основное отличие (17) от (12) и (14) состоит в появлении второго слагаемого «двумерного» типа. В чисто двумерной задаче ($w=0$) имеем [27]

$$\xi_{\parallel}^2 = \frac{\pi D_{\parallel}^0}{8 T_c} \left(1 - \frac{1}{2\pi E_F \tau} \ln \frac{1}{2\pi T_c \tau} \right). \quad (18)$$

Для обсуждаемых нами высокотемпературных сверхпроводников разумно считать $\xi_{\parallel}^0 \sim l_{\parallel}$, $T_c \sim w$, $T_c \sim 0.1 E_F$, так что $\sigma^* \sim \sigma_{\parallel}^c$, т. е. они всегда близки к переходу Андерсона и в смысле их сверхпроводящего поведения, описываемого теорией Гинзбурга — Ландау. При $T_c \sim w$ и $\hbar/\tau \sim E_F$ имеем

$$w^2\tau / 2\pi T_c \hbar < 1,$$

так что для этих систем может реализоваться почти двумерное поведение. Физический смысл этого условия эквивалентен

$$\xi_{\perp} \sim (\xi_{\parallel} l_{\perp})^{1/2} \sim a_{\perp},$$

т. е. куперовские пары эффективно принадлежат проводящим слоям и относительно слабо перекрываются в поперечном направлении. Скорее всего, в рассматриваемых системах реализуется промежуточный случай.

Прямая информация о длине когерентности ξ может быть получена из измерений верхнего критического поля [28]:

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi^2(T)}, \quad \xi^2(T) = \xi \frac{T_c}{T_c - T}; \quad (19)$$

где $\Phi_0 = \pi c \hbar / e$ — квант магнитного потока теории сверхпроводимости. Отсюда для производной верхнего критического поля по температуре при $T = T_c$ имеем

$$(dH_{c2}/dT)_{T_c} = - \frac{\Phi_0}{2\pi \xi^2 T_c}. \quad (20)$$

Тогда для изотропной трехмерной системы из (15) получаем [23]

$$-\frac{\sigma}{N(E_F)} \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c} = \begin{cases} \frac{8e^2}{\pi^2 \hbar} \Phi_0, & \sigma > \sigma^* \\ \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{\sigma}{[N(E_F) T_c]^{1/3}} \sim \frac{\Phi_0}{2\pi T_c} \frac{\sigma}{(\xi_0 l^2)^{1/2}}, & \sigma < \sigma^* \end{cases}, \quad (21)$$

Видим, что вблизи перехода металл — диэлектрик, когда $\sigma < \sigma^*$, соотношение Горькова (верхнее выражение в (21)) уже не выполняется и обычный рост $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ с ростом сопротивления сменяется выходом на насыщение. Наблюдаемое экспериментально отсутствие зависимости H_{c2}' от сопротивления (табл. 1) качественно согласуется с этим утверждением. Подчеркнем, однако, важность независимых экспериментов по определению $N(E_F)$.

В квазидвумерной системе аналогичным образом имеем [29]

$$\begin{aligned} H_{c2}^\perp(T) &= \Phi_0 / 2\pi\xi_{\parallel}^2(T), \quad H_{c2}^{\parallel}(T)/H_{c2}^\perp(T) = \xi_{\parallel}(T)/\xi_{\perp}(T), \\ H_{c2}^{\parallel}(T) &= \Phi_0 / 2\pi\xi_{\parallel}(T)\xi_{\perp}(T). \end{aligned} \quad (22)$$

Соответственно

$$\begin{aligned} \left(\frac{dH_{c2}^\perp}{dT} \right)_{T_c} &= -\frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2 T_c}, \quad \left. \frac{(H_{c2}^{\parallel})'}{(H_{c2}^\perp)'} \right|_{T_c} = \frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}}, \\ \left(\frac{dH_{c2}^{\parallel}}{dT} \right)_{T_c} &= -\frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp} T_c} \end{aligned} \quad (23)$$

Эти формулы позволяют найти $\xi_{\parallel,\perp}$ из измерений H_{c2} на монокристаллах высокотемпературных сверхпроводников. Из выражений для $\xi_{\parallel,\perp}$ (14), (17) в области проводимостей $\sigma < \sigma^*$ (см. (13)) явная зависимость от истинной остаточной (при $T=0$) проводимости σ , обращающейся в нуль при переходе в диэлектрическое состояние, фактически исчезает, так что качественное поведение $(H_{c2}^{\parallel,\perp})_{T_c}$ в квазидвумерной системе оказывается тем же, что и в изотропном случае.

Отметим, что предыдущее рассмотрение существенно основывалось на предположении о самоусредненности сверхпроводящего параметра порядка в окрестности перехода Андерсона. Фактически, как показано в работе [24], это предположение несправедливо в области проводимостей $\sigma < \sigma^*$, где становятся существенными статистические флуктуации параметра порядка, связанные с флуктуациями локальной плотности состояний вблизи перехода Андерсона [30]. Оказывается, что в области $\sigma < \sigma^*$ сверхпроводимость вблизи T_c появляется пространственно-неоднородным образом в виде зародышей-капель, в которых отличен от нуля сверхпроводящий параметр порядка. Сверхпроводящий переход в таком неоднородном режиме должен быть сильно размазан по температуре. (Уширение переходов действительно имеет место в радиационно разупорядоченных и кислородно-дефицитных образцах.) Даже однородно разупорядоченная система может при этом оказаться аналогичной гранулированному сверхпроводнику, а физические свойства сильно разупорядоченных монокристаллов и пленок высокотемпературных сверхпроводников могут оказаться близкими к свойствам керамических материалов.

б) Уменьшение T_c

Используя экспериментальные данные по электросопротивлению разупорядоченных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (для флюенсов $\Phi > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) и эмпирическую формулу (2) для меньших флюенсов, можно рассчитать изменение радиуса локализации R_{loc} в зависимости от флюенса. С другой стороны, (5) дает предельные значения R_{loc} , при которых сверхпроводимость еще может существовать в системе локализованных электронов. Полагая $N(E_F) = 5 \cdot 10^{33} (\text{эрг} \cdot \text{см}^3)^{-1}$ (в модели свободных электронов это

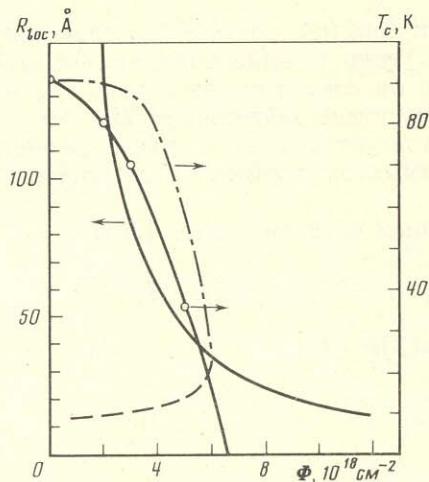


Рис. 9. Зависимость T_c от флюенса Φ для соединения YBaCuO (кружки). Сплошная кривая – радиус локализации R_{loc} , рассчитанный по формулам (1), (2); штрихпунктирная кривая – T_c , рассчитанная согласно (24а); штриховая кривая – минимальный радиус локализации, при котором может существовать сверхпроводимость с данной T_c согласно выражению (5) (см. текст)

беспорядка. Вместе с тем, основываясь на традиционных представлениях о взаимодействии, ведущем к спариванию, можно высказать следующее соображение по этому поводу. Одна из причин подавления T_c может быть связана с ростом кулоновского псевдопотенциала μ^* , который описывает кулоновское отталкивание электронов, образующих куперовскую пару [23, 32]. Это явление связано с ростом эффектов запаздывания кулоновского отталкивания в куперовской паре по мере падения коэффициента диффузии (проводимости) при подходе к переходу Андерсона. В области локализации, согласно [23], имеем

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\mu A_{EF}}{4T_c N(E_F)} \right) - \Psi \left(\frac{1}{2} \right), \quad (24)$$

где Ψ – дигамма-функция, $\mu = v_0 N(E_F)$ – кулоновский потенциал, $A_{EF} \approx R_{loc}^{-3}$. Эта формула описывает подавление T_c за счет роста эффектов кулоновского отталкивания в одном квантовом (локализованном) состоянии. Учитывая (1) и (2), из (24) получаем

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = \Psi \left[\frac{1}{2} + \mu T \left(\ln \frac{\rho(T)}{a} \right)^4 / 4T_c (2,4)^4 \right] - \Psi \left(\frac{1}{2} \right) \quad (24a)$$

¹⁾ В [4] из сравнения теплоемкостей исходного ($T_c=93$ К) и разупорядоченного облучением ($\Phi=2 \cdot 10^{19}$ см⁻², сверхпроводимость отсутствует) образцов для величины постоянной Зоммерфельда γ в нормальном состоянии YBa₂Cu₃O_{6,95} найдена оценка $\gamma \approx 0,5$ мДж/К²·г-ат, откуда получается близкое значение $N(E_F) \approx 1 \cdot 10^{34}$ (эр⁻¹·см³)⁻¹. Согласно [31], концентрация носителей $n \approx 10^{22}$ см⁻³. Поскольку для дальнейших оценок важен лишь порядок величины, мы не учитываем возможное изменение $N(E_F)$ при разупорядочении.

соответствует одному электрону на элементарную ячейку, т. е. концентрации носителей $\sim 6 \cdot 10^{21}$ см⁻³¹⁾), а левую часть (5) равной $5T_c$, получим результат, графически изображенный на рис. 9, из которого видно, что критерий (5) перестает выполняться при $\Phi \sim (5-7) \cdot 10^{18}$ см⁻². Учитывая качественный характер оценки, замечаем, что она находится в удивительно хорошем согласии с экспериментом. Рис. 9 позволяет легко интерпретировать и данные по влиянию низкотемпературных отжигов. Вблизи $\Phi \sim (5-7) \cdot 10^{18}$ см⁻² отжиги увеличивают R_{loc} , условие (5) удовлетворяется и возникает сверхпроводимость. При больших флюенсах низкотемпературных отжигов для этого недостаточно.

Из приведенных оценок, однако, еще не ясно, почему температура сверхпроводящего перехода должна падать при больших (по сравнению с предельным) значениях R_{loc} . В отсутствие теоретического понимания природы T_c в ВТСП довольно трудно высказать окончательное суждение о причинах уменьшения T_c с ростом

(это выражение справедливо в области температур, где $\rho(T)$ определяется прижковым законом (1)).

Зависимость T_c от степени беспорядка можно теперь легко рассчитать, используя данные рис. 5 и полагая $\mu \approx 1$ (рис. 9). Видно, что зависимость несколько отличается от экспериментальной (отметим нулевую производную $dT_c/d\Phi$ при $\Phi \rightarrow 0$ на теоретической кривой), однако качественное соответствие несомненно. Более быстрое подавление T_c при малых степенях беспорядка, наблюдаемое на эксперименте, может быть связано с дополнительным регулярным вкладом в коррелятор электронных плотностей, отброшенным при выводе формулы (24) в работе [23].

В рамках развивающегося подхода удается выяснить некоторые характерные особенности поведения разупорядоченных ВТСП. Близость этих материалов к андерсоновскому переходу металл — диэлектрик и существование сверхпроводимости с достаточно высокими T_c в системе локализованных электронов является, по-видимому, отличительной чертой ВТСП. Такое «неметаллическое» поведение этих соединений становится особенно отчетливым, если их сравнить, например, со сверхпроводниками типа А-15. Последние при всех своих особенностях, о которых кратко сказано в Введении, в гораздо большей степени ведут себя как «металлы», чем ВТСП. Сверхпроводники со структурой фаз Шевреля хотя и имеют более низкие T_c , чем А-15, являются неким промежуточным случаем между А-15 и ВТСП.

Ряд экспериментальных фактов, приведенных в разд. 3, объясняться пока не удается. Так как мы не знаем, как в действительности изменяется плотность состояний электронов $N(E_F)$ при разупорядочении, а имеем всего лишь оценку порядка величины в исходном состоянии, объяснять изменение температурно-независимого вклада в магнитную восприимчивость χ_0 , как и времени спин-решеточной релаксации T_1 , не представляется возможным. Подчеркнем еще раз, что если в радиационно разупорядоченном образце ($T_c \approx 70$ К) время T_1 увеличивается примерно в 1,5 раза, то при сравнимой величине T_c в кислородно-дефицитном образце ($\delta \approx 0,2$) значение T_1 увеличивается в 300 раз. Вряд ли такое гигантское изменение параметра может быть случайным явлением. Не исключено, однако, что это также связано с эффектами локализации. Неясной остается и причина появления кюри-вейссовского вклада в восприимчивость. Следуя Мотту [20, 21], можно предположить, что появление эффективных магнитных моментов связано с наличием локализованных состояний. Оценивая величину эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора) на элементарную ячейку $p_{\text{теор}}$, согласно [25], имеем

$$\mu R_{loc}^{-3} \Omega_0 = p_{\text{теор}}^2, \quad (25)$$

где μ — кулоновский потенциал, Ω_0 — объем элементарной ячейки. При больших степенях беспорядка ($\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻²) для $R_{loc} \approx 8$ Å и $\mu \approx 1$ получим $p_{\text{теор}}^2 = 0,66$ в YBaCuO в полном соответствии с экспериментом (из значения константы Кюри имеем $p_{\text{эксп}}^2 = 0,661$). Однако при меньших флюенсах $p_{\text{теор}}$ значительно меньше $p_{\text{эксп}}$. Здесь надо отметить, что, во-первых, формула (25) справедлива лишь при достаточно малых значениях R_{loc} (т. е. когда уровень Ферми гораздо ниже порога подвижности), а во-вторых, точность определения константы Кюри в слабо разупорядоченных образцах существенно ниже, чем в сильно разупорядоченных (сам кюри-вейссовский вклад меньше на порядок величины, а температурный интервал измерения χ ограничен снизу довольно высокими T_c). Очевидно, что если оценить изменение T_c , согласно (24), с экспериментальными значениями константы Кюри (заметим, что в выражения (24) и (25) входят одни и те же величины), то уже при $\Phi = 2 \cdot 10^{18}$ см⁻² получим $T_c \sim 15$ К.

Таким образом, вопрос о происхождении кюри-вейссовского вклада в χ важен не только с точки зрения его связи с эффектами локализации, но и с точки зрения влияния на T_c . Если в кислородно-дефицитных образцах магнитные моменты сравнимой величины возникают на обрывках цепи Cu(1) — O(4) — Cu(1) — вакансия [9], то относительно разупорядоченных образцов, учитывая данные по лантан-стронциевой керамике, где цепи отсутствуют, мы должны заключить, что магнитные моменты появляются и в плоскостях Cu(2) — O. Тогда встает вопрос, почему же магнитные моменты оказывают столь слабое влияние на сверхпроводимость. Все эти вопросы требуют дальнейшего изучения.

5. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что особенности электронных систем ВТСП таковы, что они близки к переходу металл — диэлектрик уже в упорядоченном состоянии, и, по-видимому, это является их отличительной чертой по сравнению с такими сверхпроводниками, как, например, А-15. Уже при самом слабом беспорядке спаривание осуществляется в системе локализованных электронов. Значение T_c резко уменьшается при тех степенях беспорядка, когда в области низких температур явно наблюдается экспоненциальная температурная зависимость электросопротивления. Сверхпроводимость полностью подавляется, когда энергетическое расщепление между локализованными состояниями становится сравнимым с величиной сверхпроводящей щели.

Литература

1. Bednorz J. G., Müller K. A. // Z. Phys. B. 1986. B. 64. S. 189.
2. Anderson P. W. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 11. N 1—2. P. 26.
3. Goshchitskii B. N., Arkhipov V. E., Chukalkin Yu. G. // Sov. Sci. Rev. Sec. A.: Phys. Rev. 1987. V. 8. P. 520.
4. Давыдов С. А., Карькин А. Е., Мирмельштейн А. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 193.
5. Gurvitch M., Fiory A. T. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1337.
6. Voronin V. I., Goshchitskii B. N., Davydov S. A. et al. // Novel Superconductivity/Eds. S. A. Wolf, V. Z. Kresin. N. Y.—L.: Plenum Press, 1987. P. 875.
7. Hor P. H., Meng R. L., Wang Y. Q. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1891.
8. Subramanian M. A., Torardi C. C., Calabrese J. C. et al. // Science. 1988. V. 239. P. 1015.
9. Блиновский Я. Н., Кожевников В. Л., Леонидов И. А. и др. // Препринты научн. докл. «Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости». Сыктывкар: Уральское отделение АН СССР. 1988. Вып. 9. Ч. I, II.
10. Rietveld H. M. // J. Appl. Cryst. 1969. № 2. P. 65.
11. Верховский С. В., Жданов Ю. И., Алексашин Б. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 375.
12. Сериков В. В., Жданов Ю. И., Верховский С. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 9.
13. Давыдов С. А., Архипов В. Е., Воронин В. И., Гошицкий Б. Н. // ФММ. 1983. Т. 85. С. 1092.
14. Küpfer H., Apfelstedt J., Sehauer W. // Z. Phys. B.: Condensed Matter, 1987. V. 69. P. 67.
15. Capponi J. J., Chaillout C. F., Hewat A. W. et al. // Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 1301.
16. Cava R. J., Batlogg B., Chan C. H. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 5749.
17. Wang Z. Z., Clayhold J., Ong N. P. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 7222.
18. Алексашин Б. А., Верховский С. В., Гошицкий Б. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 51.
19. Андреев А. В., Петров А. Н., Найш В. Е. и др. // ФММ. 1987. Т. 64. № 2. С. 378.
20. Mott N. H. // Переходы металл — изолят. М.: Наука, 1979. Гл. 1.
21. Мотт Н., Дэвис Э. // Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. Гл. 2, 6.
22. Lee P. A., Ramakrishnan T. V. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 287. Abrahams E., Anderson P. W., Licciardello D. C., Ramakrishnan T. V. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 673.
23. Булаевский Л. Н., Садовский М. В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 524. J. Low Temp. Phys. 1985. V. 59. P. 89.
24. Булаевский Л. Н., Панюков С. В., Садовский М. В. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 672.
25. Sadovskii M. V. // Sov. Sci. Rev., Phys. Rev. V. 7./Ed. by I. M. Khalatnikov. N. Y.: Harwood Acad. Publ., 1986.

26. Prigodin V. N., Firsov Yu. A. // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. L979.
 27. Takagi H., Souda R., Kuroda Y. // Progr. Theor. Phys. 1982. V. 68. P. 426.
 28. Горьков Л. П. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. С. 1407.
 29. Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 116. С. 449.
 30. Булаевский Л. Н., Садовский М. В. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 76.
 31. Горьков Л. П., Конин Н. В. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 351.
 32. Anderson P. W., Muttalib K. A., Ramakrishnan T. V. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 417.

Институт физики металлов
Уральского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18.VII.1988

LOCALIZATION EFFECTS IN ATOMIC-DISORDERED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

B. A. Aleksashin, V. I. Voronin, S. V. Verkhovskiy,
 B. N. Goshchitsky, S. A. Davydov, Yu. I. Zhdanov, A. E. Karkin,
 V. L. Kozhevnikov, A. V. Mirmelstein, K. N. Mikhalyov,
 M. V. Sadovsky, V. V. Serikov, S. M. Cheshnitsky

The temperature of the superconducting transition point T_c , second critical field H_{c2} , electric resistance $\rho(T)$, magnetic susceptibility $\chi(T)$ and NQR of the oxidic ceramics $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Y}, \text{Er}, \text{Ho}$), $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_{4-y}$, Bi-Sr-Ca-Cu-O and single crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ irradiated by fast neutrons at liquid nitrogen temperature are investigated as well as the structure (by neutron and X-ray diffraction techniques). The results (exponential growth of $\rho(T)$ on radiation disordering etc.) indicate that localized states exist in the system even when the degree of disorder is small. Localization leads to a decrease in T_c and the superconductivity is completely suppressed in the region of strong localization. The effects observed are interpreted theoretically. For sake of comparison results are presented of an investigation by the same methods of the oxygen-deficient compounds $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x=6.0 - 6.95$).