

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА И ЕГО ВАКАНСИЙ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОЕДИНЕНИИ $YBaCuO$ ВБЛИЗИ МАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ЛИНИЙ

*В.О. Леденёв, Д.О. Леденёв, О.П. Леденёв*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина*

Исследовано влияние облучения электронами с энергией  $2 \cdot 10^4$  эВ на сверхпроводящие свойства пленок соединения  $YBaCuO$ . Облучение проводилось при  $T=77$  К в магнитном поле  $\sim 3 \cdot 10^2$  Гс. Найдено, что неравновесное распределение атомов кислорода, возникающее под действием пучка электронов, приводит к изменению вида зависимости комплексной магнитной восприимчивости пленок от температуры. Диффузионная релаксация неравновесного распределения кислорода и его вакансий, порождаемого облучением, приводит в этом случае к появлению новых центров пиннинга вблизи нормальных центров сверхпроводящих магнитных вихрей. Это процесс сопровождается увеличением сил пиннинга в пленке, ростом плотности критического тока и сказывается на магнитной восприимчивости образцов. Рассмотрен механизм диффузии кислорода и его вакансий под действием градиента сверхпроводящего парного потенциала вблизи центров вихрей, объясняющий эти и другие особенности.

### ВВЕДЕНИЕ

В высокотемпературном сверхпроводящем соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  кислород играет важную роль в строении кристалла и в формировании электронных и сверхпроводящих свойств. При понижении содержания кислорода в кристалле до величины кислородного индекса 6,4...6,5 происходит переход в диэлектрическое состояние с появлением антиферромагнитных свойств. Критическая температура сверхпроводящего перехода в этих соединениях коррелирует с содержанием кислорода в кристалле и уменьшается от  $\sim 93$  К до нуля при увеличении  $\delta$  до 0,5. Ввиду столь критичного влияния кислорода на свойства кристалла, к настоящему времени довольно подробно исследованы процессы насыщения кристалла кислородом (in-диффузия), его диффузионного переноса в этих структурах и ухода из кристалла (out-диффузия) [1-5]. Также была изучена зависимость диффузии кислорода от температуры. Результаты исследований показали, что скорее всего диффузия не описывается одним универсальным коэффициентом с единым значением энергии активации, а имеет различные значения этих величин при высоких и низких температурах. Так, высокотемпературные измерения позволяют утверждать, что энергия активации  $E_A$  диффузии кислорода в плоскости **ab** близка к 1 эВ и в некоторых случаях составляет 0,4 эВ [1-4]. Данные и расчеты [6, 7] дают еще меньшие значения параметров для диффузии в направлении оси **b**. Отметим, что для похожих систем, таких как оксидные полупроводники [8], характерно наличие, по крайней мере, двух энергий активации. Высокотемпературная диффузия в них отличается большой величиной энергии активации. Равновесие между кристаллом и кислородом при этом сдвигается в сторону состава с обедненным

кислородным содержанием, тогда как при низких температурах наблюдается переход к более высокому кислородному индексу с меньшей энергией активации. Также, видимо, обстоит дело и в ВТСП-соединениях, хотя этот вопрос, как отмечают различные авторы, пока до конца не изучен. Так и  $YBaCuO$ -соединения теряют кислород при нагреве, и для их оптимизации по кислородному составу и по сверхпроводящим характеристикам необходим отжиг в кислородной атмосфере при умеренно низких температурах от 450 °С и ниже.

В настоящей работе мы исследуем особенности диффузии кислорода и его вакансий в сверхпроводящем состоянии. При этом наше внимание сосредоточено на том влиянии, которое могут оказать на этот процесс магнитные вихревые линии (вихри Абрикосова), проникающие в сверхпроводник в магнитном поле (см., например, [9]). В этом случае сверхпроводимость оказывается подавленной вблизи центральной части (кора) вихря на характерном расстоянии  $\sim \xi$ , где  $\xi$  – длина когерентности сверхпроводника. Эта область по своим электронным свойствам близка к нормальному металлу, и поэтому можно полагать, что вблизи центральной части вихря на расстоянии  $\sim \xi$  имеется условная граница нормальный металл–сверхпроводник. Для электронов (дырок), находящихся на поверхности Ферми, существует разность электрохимических потенциалов между нормальным металлом и сверхпроводником. Это различие в потенциалах равно энергии конденсации в сверхпроводящее состояние, т.е. величине сверхпроводящей щели  $\Delta$ . Диффузионный переход через такую N-S-границу иона кислорода  $O^{2+}$  в направлении N→S (или его вакансии в обратном направлении) приводит к переносу вместе с ним и соответствующего заряда. При этом переходе с по-

верхности Ферми нормального металла удаляются две дырки и попадают на поверхность Ферми сверхпроводника, где с определенной вероятностью, зависящей от температуры, переходят в сверхпроводящий конденсат. Этот процесс диффузионного переноса сопровождается выигрышем в электронной энергии равным  $\sim 2\Delta(T)$ . Мы полагаем, что наличие такого градиента электрохимического потенциала должно приводить к появлению диффузии, аналогичной так называемой химической, которая наблюдается в условиях, когда имеется градиент химического потенциала. Данный процесс должен сопровождаться уменьшением кислородного индекса нормального центра пиннинга, расположенного в его центре и вытянутого вдоль всего вихря. Эта перестройка приводит к изменению сверхпроводящих токовых характеристик образцов, которые зависят от геометрии и расположения центров пиннинга. Как будет отмечено в обсуждении, ранее в ряде работ различные авторы также наблюдали в высокотемпературных сверхпроводниках при азотных температурах возникновение особенностей их характеристик в магнитном поле, которые, видимо, связаны с диффузионной перестройкой в кислородной подсистеме, происходящей в кристаллах в этих условиях. Поиску общего механизма диффузии и выяснению комплекса этих вопросов и посвящена данная работа.

## ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве образцов нами использовались тонкие пленки соединения  $YBaCuO$ , полученные методом лазерного испарения из вращающейся мишени на монокристаллическую подложку из монокристалла  $LaAlO_3$  ориентации (100). Толщина пленок составляла 400 нм. После напыления для увеличения кислородного индекса они отжигались в атмосфере кислорода в течение нескольких часов при  $T \approx 430$  °С. Характерная температура сверхпроводящего перехода, измеренная по сопротивлению и по магнитной восприимчивости, была равна  $\approx 89$  К.

Неравновесное распределение кислородных атомов и вакансий при температуре 77 К создавалось путем облучения пленок электронами с энергией  $2 \cdot 10^3$  эВ до максимального флюенса  $5 \cdot 10^{21}$  эл./м<sup>2</sup>. Экспозиция достигала при разных токах и флюенсах от нескольких десятков минут до нескольких часов. После облучения, не отогревая капсулу с образцом перемещали в индуктивный мост, использующий синхронное детектирование на низких частотах в несколько десятков герц, где и проводилось измерение зависимости комплексной магнитной восприимчивости  $\chi = \chi' + i\chi''$  от температуры.

Реальная  $\chi'$  и мнимая  $\chi''$  части восприимчивости выделялись методом синхронного фазочувствительного детектирования (рис.1). Амплитуда переменного магнитного поля, воздействующего на образец, не превышала 5 Гс и могла контролироваться. Характерный предельный уровень сигнала,

доступный для анализа в установке, составлял несколько нановольт.

В процессе облучения образцы находились в магнитном поле  $\sim 3 \cdot 10^2$  Гс для того, чтобы это поле создавало в образце определенную плотность магнитных вихрей. В нашем случае эти вихри служили центрами, создающими градиенты электрохимического потенциала, влияющего на диффузионный перенос кислородных ионов и их вакансий.

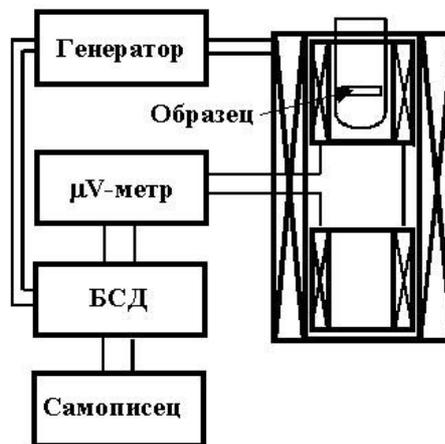


Рис. 1. Блок-схема установки для регистрации комплексной магнитной восприимчивости и ее зависимости от температуры (БСД – блок синхронного детектирования)

Эффективными центрами пиннинга в сверхпроводниках являются линейные образования, такие как ядра дислокаций, или, например, дефекты, образуемые после прохождения тяжелых частиц высокой энергии (columnar-дефекты). В исследуемом случае подобные эффективные линейные дефекты возникали под действием диффузии кислорода вблизи центров вихрей при облучении.

Температурная зависимость реальной части магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$ , полученная при исследовании пленочных образцов, приведена рис.2. Как видно из графика, по мере повышения флюенса от  $1 \cdot 10^{20}$  до  $5 \cdot 10^{21}$  эл./м<sup>2</sup> кривая  $\chi'(T)$  сдвигается в область более высоких температур.

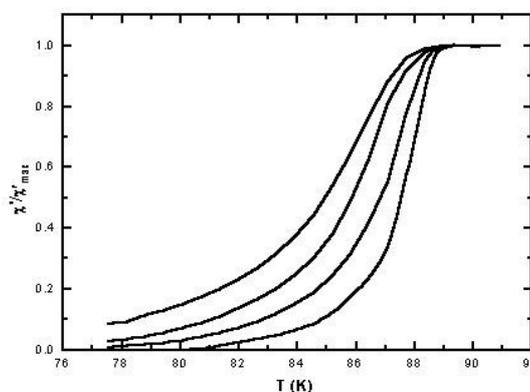


Рис. 2. Изменение реальной части магнитной восприимчивости в зависимости от температуры при

увеличении флюенса  $N$  в облученных пленках  $YBaCuO$  (частота сигнала 79 Гц, кривые расположены слева направо по мере увеличения  $N$ )

При этом критическая температура образца изменяется мало, тогда как происходит изменение вида кривых, что свидетельствует о влиянии облучения на перестройку порядка, происходящую в кислородной подсистеме кристалла в локальных областях.

Мнимая часть магнитной восприимчивости  $\chi''(T)$  непосредственно связана с потерями, которые сопровождают проникновение переменного магнитного поля и токов в образец, и ее изменение под действием облучения показано на рис.3.

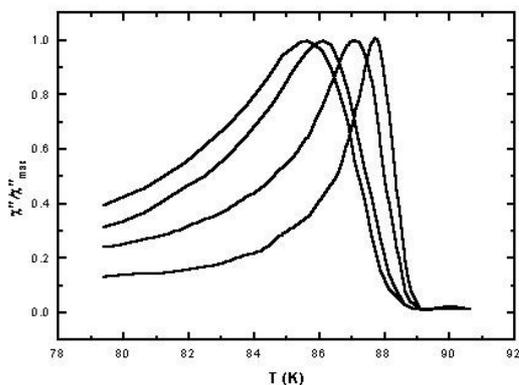


Рис. 3. Сдвиг максимума  $\chi''(T)$  в высокотемпературную область по мере увеличения флюенса  $N$  при облучении электронами пленок  $YBaCuO$  (частота сигнала 79 Гц, кривые расположены слева направо по мере увеличения  $N$ )

Как видно из рис.3, облучение образца приводит также к смещению максимума  $\chi''(T)$  в область более высоких температур. Влияние флюенса на это смещение показано на рис.4. На этом графике построена зависимость относительного изменения температуры максимума под воздействием облучения. В области малых флюенсов облучение мало сказывается на кривой  $\chi''(T)$ . В области больших флюенсов кривая выходит на насыщение.

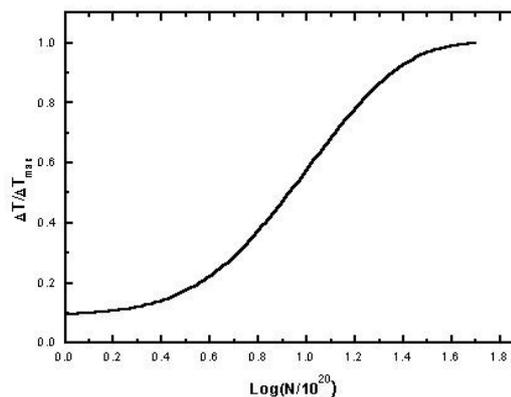


Рис. 4. Зависимость относительного смещения температуры пика  $\chi''(T)$  от логарифма флюенса  $N$  электронов, нормированного на  $10^{20}$  эл./м<sup>2</sup>

Насыщение кривой при больших флюенсах связано, видимо, с тем обстоятельством, что перераспределение кислорода внутри кристалла, происходит в наноскопических областях, которые дают существенный вклад в пиннинг, но весьма мало влияют на такой макроскопический параметр как критическая температура. Это и приводит к тому, что максимум  $\chi''(T)$  по мере роста  $N$  достигает естественного предела, приближаясь к  $T_c$ .

Как видно из полученных результатов, облучение электронами сравнительно малой энергии в магнитном поле приводит к тому, что происходит диффузионная перестройка кислородного порядка и состава вблизи кора магнитного вихря. Этот процесс сказывается на температурной зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диффузионная перестройка в кислородной подсистеме высокотемпературного сверхпроводника при температуре 77 К возможна только в случае, когда характерная энергия активации диффузии равна  $\sim 0,1$  эВ. Энергии активации такого порядка характерны в указанной области температур для диффузионных процессов, наблюдаемых в металлах после облучения [12].

Отметим ряд особенностей диффузии кислорода в высокотемпературном сверхпроводнике. Зависимость коэффициента диффузии от относительного кислородного индекса  $\delta$  в высокотемпературных сверхпроводниках системы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  хорошо описывается при 450 °С степенной функцией  $D_{7-\delta} \approx 10^{-5-\delta} \cdot D_{\delta=0}$  [3], поэтому кислород-дефицитный кристалл с  $\delta=0,6$  имеет в  $10^3$  раз меньший коэффициент диффузии ( $D_{\delta=0,6} \approx 5 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с), чем кристалл с индексом  $\delta \sim 0$ . Как видим, это подтверждает отмеченную выше зависимость величины коэффициента диффузии от содержания кислорода в кристалле. Энергия активации, характерная для диффузионных процессов в этом соединении, как отмечается в раз-

личных работах, составляет  $E_A \sim 0,9 \dots 1$  эВ в плоскости **ab**. Особенностью этого материала является то, что коэффициент диффузии  $D$  резко анизотропен в зависимости от кристаллографического направления.

Наименьшая величина  $D$  соответствует переносу кислорода вдоль оси **c** с энергией активации  $\approx 2,8$  эВ, тогда как наибольшее значение  $D$  регистрируется при диффузии вдоль оси **b**. Несколько меньший коэффициент диффузии, чем вдоль **b**, наблюдается по оси **a**. При этом максимальная величина анизотропии отношений коэффициентов диффузии между осями достигает  $D_a/D_c \approx 10^4$  и  $D_b/D_c \approx 10^6$ . Это, вероятно, связано с особенностями заполнения кислородом кристаллографических позиций. Так в кристаллах с кислородным индексом, близким к 7, все позиции O(5) вдоль оси **b** оказываются незанятыми, а позиции O(1) почти полностью заполнены и образуют цепочку (chain) атомов кислорода. Переносу кислорода и его вакансий в направлении оси **b** должна соответствовать очень малая энергия активации [6, 7], существенно меньшая, чем наблюдается по другим осям. По мере увеличения индекса  $\delta$  кислородные ионы позиции O(1) начинают частично занимать места O(5) и происходит уменьшение коэффициента диффузии, что и наблюдается в этом материале. Такое строение кристалла облегчает диффузию в плоскости **ab** из-за наличия «вакансионных» цепочек по позициям O(5), которые уже существуют в кристалле и не требуют затраты энергии на их создание [11, 12]. Анизотропия диффузии обуславливает, видимо, и преимущественный рост кристаллов в плоскости **ab**. В процессе синтеза кристаллы вырастают вдоль оси **c** всего на микрометры, тогда как в указанной плоскости их размеры достигают нескольких миллиметров, что косвенно подтверждает отмеченную анизотропию диффузии.

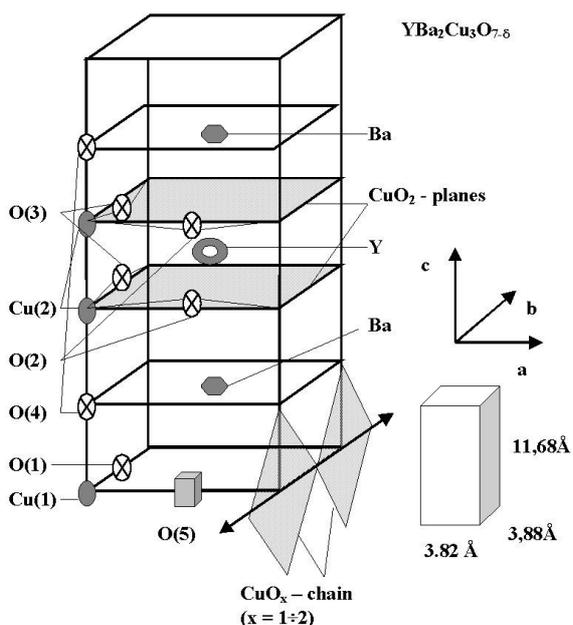


Рис. 5. Кристаллическая структура и расположение атомов в элементарной ячейке  $\text{YBaCuO}$ -сверхпроводника

Коэффициенты диффузии других элементов, которые входят в состав кристалла, существенно меньше, чем для кислорода и его вакансий. Следовательно, даже при комнатных температурах в кристаллах  $\text{YBaCuO}$  отмечается заметное изменение кислородного содержания за времена, составляющие несколько десятков часов. В то же время при более низких температурах даже не очень большая энергия активации  $E \approx 0,4$  эВ не позволяет рассчитывать в силу экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от температуры  $D = D_0 \exp(-E/kT)$ , он будет иметь заметную величину при температурах  $T_c$ . Отметим, что энергия активации диффузии состоит, как правило, из двух вкладов – энергии образования соответствующего дефекта (межузельный атом, вакансия и т.п.) и энергии активации их перемещения. Эти процессы могут быть разделены, например, в случае внешнего облучения, когда дефекты генерируются облучающим пучком частиц, а процессы перемещения остаются термоактивированными. В этом случае энергия активации диффузии может оказаться весьма малой  $\sim 0,1$  эВ. Именно поэтому диффузия дефектов после низкотемпературного облучения при 4,2 К начинается уже при отогреве до температур  $\sim 20 \dots 30$  К (см., например, [12]). Для создания избыточных вакансий и междуузельных атомов хорошо подходит облучение электронами с энергией, достаточной для смещений атомов, в процессе которых в кристалле генерируются указанные точечные дефекты. Согласно известной зависимости предельная передаваемая энергия для нерелятивистских частиц равна [12]:

$$E_p = \frac{4EMm}{(M + m)^2}, \quad (1)$$

где  $E$  и  $m$  – энергия и масса падающей частицы;  $M$  – масса атома кристалла.

Заметим, что возможные ионизационные механизмы возбуждения в обычных металлах оказываются обычно малоэффективными, так как электроны проводимости достаточно быстро за времена  $\sim 10^{-19}$  с нейтрализуют неравновесные заряды. В  $\text{YBaCuO}$ -системах это утверждение не так однозначно. Во-первых, плотность электронов в них меньше, чем в типичных металлах. Во-вторых, электронное строение кристалла таково, что металлическими, видимо, являются лишь плоскости  $\text{CuO}_2$  и цепочки вдоль позиций O(1), тогда как проводимость вдоль оси **c** является туннельной. Поэтому ионизированные дефекты, находящиеся вне указанных плоскостей, могут иметь длительное время релаксации. Это особенно ярко проявляется в кислород-дефицитных соединениях, когда электропроводность указанных плоскостей существенно уменьшается. Облучение кристаллов светом достаточной интенсивности в этом случае приводит к последующей длительной релаксации их электронной проводимости с энерги-

ей активации  $\sim 0,93$  эВ [13], которая близка к энергии активации диффузии кислорода в плоскости **ab**. Присутствие ионизированных электронным пучком кислородных ионов, находящихся в различных позициях в кристалле, может сказываться на их более интенсивном перемещении в полях электрохимических потенциалов дефектов и по вакансионным позициям, которые уже имеются в кристалле. Понятно, что влияние низкоэнергетичных электронов с  $E \sim 2 \cdot 10^3$  эВ, которые используются в настоящей работе, может проявляться лишь в пленочных системах, ввиду малой проникающей глубины этого излучения и малой энергии, передаваемой электронами атомам. При этом более высокую энергию, согласно формуле (1) приобретают атомы с малыми массами, т.е. в  $YBaCuO$ -сверхпроводниках это будут атомы кислорода. Характерная предельная энергия, передаваемая в кислородную подсистему, оказывается равной  $\sim 3$  эВ на смещаемый атом кислорода. Этой энергии достаточно для создания неравновесной заселенности свободных позиций  $O(5)$  атомами кислорода из других позиций, что приводит к возникновению в кристалле диффузионного процесса с малой энергией активации  $\sim 0,1$  эВ. В результате уже при температуре 77 К возможно интенсивное диффузионное перемещение кислорода и его вакансий в этих соединениях.

Рассмотрим отдельно вклад сверхпроводимости в диффузионный процесс. Известно, что переход в сверхпроводящее состояние может сказываться на механических свойствах кристаллов сверхпроводников. Надо отметить, что характерная энергия, связанная со сверхпроводящим переходом и происходящая в низкотемпературных сверхпроводниках на один ион кристалла, составляет около  $10^{-7}$  эВ. При этом она распределена в пространстве однородно по всем кристаллографическим позициям и приводит к изменению объема единичной ячейки кристалла также на весьма малую величину порядка  $10^{-7}$  относительного объема. Как упоминалось выше, при облучении кристаллов дефекты структуры создаются в результате энергии падающего пучка, и коэффициент диффузии этих дефектов определяется только лишь энергией миграции (перемещения) и может быть весьма мал. Так при низкотемпературном облучении меди электронами энергии активации процессов диффузии начинаются с сотых долей электронвольт при низких температурах и достигают около 0,1 эВ при температурах 70 К [12]. Как видим, подвижность дефектов достаточна для перестройки распределения дефектов даже при низких температурах. При наличии в кристалле дислокаций такая подвижность приводит к захвату дефектов полем деформации дислокации и возникает окружающее ее облако дефектов и атомов примесей (облако Коттрелла). Такое распределение дефектов и примесных атомов, как известно, закрепляет дислокации в кристалле, ограничивает их подвижность и увеличивает предел прочности материала [14]. При этом характерный градиент электрохимического потенциала,

действующий на примеси, достигает значения  $10^7$  эВ/м.

Этот факт весьма интересен и для квантованных вихревых магнитных линий Абрикосова в высокотемпературном сверхпроводнике, так как если бы удалось закрепить линии таким же образом, как и дислокации, и тем самым увеличить их пиннинг, то это привело бы к увеличению критического тока сверхпроводника. Однако, вихревые линии не обладают достаточным полем деформации и поэтому не могут посредством деформационного механизма эффективно взаимодействовать с примесями и дефектами.

Если же кристалл находится в сверхпроводящем состоянии, то энергия конденсации электронов понижает термодинамический потенциал кристалла. В общем случае, как отмечалось выше, это проявляется в изменении объема сверхпроводника по сравнению с нормальным состоянием и в изменении его упругих свойств. Вблизи магнитного вихря мы должны рассмотреть окрестность сердцевин (кора) вихревой линии. Как известно, на расстоянии от центра линии до примерно сверхпроводящей корреляционной длины  $\xi$  она находится в состоянии близком к нормальному, с существенно подавленной сверхпроводящей щелью. Далее на расстояниях до глубины проникновения магнитного поля  $\lambda$  вокруг вихревой линии текут круговые сверхпроводящие токи. Таким образом, вихревая линия обладает симметрией и не имеет существенных особенностей полей деформации, как это наблюдается у дислокации. Однако существует различие электронных энергий, и оно ведет, как мы покажем ниже, примерно к такому же эффекту.

Согласно современным воззрениям сверхпроводимость кристалла  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  в основном определяется сверхпроводимостью плоскостей  $CuO_2$ . Кислородная же подсистема базовой плоскости кристалла, где имеются кислородные вакансии в позициях  $O(5)$  даже при кислородном индексе кристалла равном 7, по существу играет роль поставщика дырочных состояний, которые именно и влияют на сверхпроводящие свойства плоскостей  $CuO_2$ . В кристалле  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  такую допирующую роль играют атомы и вакансии кислорода, которые расположены в позициях  $O(1)$  и  $O(4)$  (рис.5). Уход атомов кислорода из позиции  $O(1)$  снижает плотность электронных состояний в плоскости  $CuO_2$  и коррелирует с уменьшением  $T_c$ . Поэтому миграция кислорода и его вакансий приводит к локальному изменению плотности электронных состояний. Энергия конденсации, происходящая на одну сверхпроводящую пару, составляет от 20 до 50 мэВ. Хотя в общем случае электронные состояния в кристалле являются обобщенными и имеют единую поверхность Ферми, мы можем выделить кор вихря, находящийся в нормальном состоянии, и рассмотреть переход атома кислорода или вакансии через его NS-границу. Этот переход аналогичен известным переходам электронного состояния через барьер, разделяющий нормальную и сверхпроводящую фазы, т.е. SNS-перехо-

ду Джозефсона, и затрагивает лишь состояния вблизи поверхности Ферми. Он сопровождается уничтожением или рождением электронной сверхпроводящей пары. Вклад такого перехода в термодинамику кристалла равен энергии конденсации пары. Мы рассматриваем не только электронные переходы через барьер, а переход атома или вакансии кислорода совместно с электронными возбуждениями через границу нормальный металл – сверхпроводник, на которой нет барьера, и поэтому диффузия атома вполне возможна и не подавлена барьером. При перемещении через границу электронные возбуждения могут уходить или вноситься только на уровень Ферми и в случае сверхпроводника принимают участие в образовании сверхпроводящего конденсата, а в случае нормального металла просто участвуют в электронном переносе. Поэтому перемещение кислорода или его вакансии через границу сопровождается изменением числа пар в сверхпроводящем состоянии, так как это перемещение сопровождается, как и в эффекте Джозефсона, удалением или добавлением электронных состояний на поверхности Ферми в сверхпроводнике. Термодинамический потенциал изменяется на величину, равную энергии сверхпроводящей щели. Теперь произведем количественную оценку этого эффекта и характерного времени перехода.

Выпишем уравнение диффузии, соответствующее рассматриваемой задаче, и обратим внимание на то, что в этом случае необходимо учесть наличие градиента электрохимического потенциала. Будем полагать, что перемещение атома связано с переносом одного электронного состояния, хотя в общем случае кислород двухвалентен. Для нас это не имеет принципиального значения и может только усилить эффект. Уравнение диффузии запишем в общем виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C}{\partial r} + \left( \frac{C}{kT} \right) \frac{\partial \Delta}{\partial r} \right). \quad (2)$$

Здесь  $C$  – концентрация;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\Delta$  – сверхпроводящая щель;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $r$  – расстояние;  $t$  – время. Нас интересует та часть уравнения, которая связана с зависимостью  $\Delta$  от  $r$ , поэтому получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left\{ \frac{D}{kT} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \frac{\partial \Delta}{\partial t} + D \left( \frac{C}{kT} \right) \frac{\partial^2 \Delta}{\partial r^2} \right\}. \quad (3)$$

Учтем, что концентрация кислорода в начальный момент не зависит от расстояния, и тогда это уравнение будет иметь вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left( \frac{C}{kT} \right) \frac{\partial^2 \Delta}{\partial r^2}. \quad (4)$$

На следующих этапах процесса, когда кислородный состав в керне изменяется, то оно включает в себя и члены, связанные с  $\partial C / \partial r$ .

Поток атомов кислорода и его вакансий определяется из уравнения Фика, которое выписано с учетом зависимости  $\Delta$  от  $r$ :

$$J_O = A \cdot D \frac{\partial C}{\partial r} = A \cdot D \frac{\partial C}{\partial \Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial r}, \quad (5)$$

где  $A$  – некоторая константа.

Щель  $\Delta$  зависит от концентрации кислорода в кристалле. Принимая для концентрации кислорода значение кислородного индекса 7 за единицу ( $C=1$ ) и учитывая, что  $\Delta$  уменьшается от  $2 \cdot 10^{-2}$  эВ до нуля при уменьшении индекса до 6,5 ( $C \approx 0,93$ ), получим в линейной аппроксимации для  $\partial C / \partial \Delta = 3,57$  эВ $^{-1}$ . Учитывая, что основное изменение  $\Delta$  происходит на корреляционной длине  $\xi \approx 2 \cdot 10^{-9}$  м, то величина градиента сверхпроводящей щели будет равна  $\partial \Delta / \partial r \sim 10^7$  эВ/м. Скачок термодинамического потенциала для атомов и вакансий имеет разные знаки, и поэтому они перемещаются через границу в противоположных направлениях. Коэффициент диффузии равен

$$D = D_0 \exp(-E_A / kT), \quad (6)$$

где  $D_0 \approx 2,6 \cdot 10^{-8}$  м $^2$ /с, и при характерной энергии активации  $E_A \approx 0,1$  эВ и температуре 77 К будем иметь  $D \approx 1,625 \cdot 10^{-14}$  м $^2$ /с. Тогда характерное время диффузии на расстояние порядка  $\xi$  вблизи кора вихря оказывается равным  $\tau = \xi^2 / D \approx 2,46 \cdot 10^{-4}$  с. Для  $E_A = 0,2$  эВ получим  $D \approx 5,83 \cdot 10^{-22}$  см $^2$ /с и  $\tau \approx 400$  с.

Из этих оценок видно, что перенос ионов кислорода и его вакансий под действием градиента сверхпроводящего потенциала происходит довольно быстро, и он аналогичен известной химической диффузии. Отличием тут является лишь то обстоятельство, что скачок электрохимического потенциала на границе обусловлен сверхпроводимостью. Этот механизм, видимо, также ответственен за особенности, которые наблюдались ранее в иных работах в сверхпроводниках в магнитном поле. Так в [15, 16] было обнаружено, что при азотной температуре в висмутовой керамике при наличии магнитного поля  $\sim 2 \cdot 10^2$  Гс в процессе исследования внутреннего трения происходила необратимая перестройка кристалла. Эта необратимость для своего последующего устранения требовала отжига образца при достаточно больших температурах, и поэтому можно полагать, что она имеет именно диффузионную природу, связанную с обсуждаемым в данной работе явлением диффузионного переноса кислорода и его вакансий вблизи магнитных вихрей. После отогрева до комнатной температуры, образовавшиеся линейные особенности состава кристалла устойчивы до достаточно высоких температур. В [17] наблюдалось изменение линии плавления решетки магнитных вихрей после выдержки кристалла в магнитном поле различное время. Такое экспозиционное влияние, видимо, также связано с процессами диффузионного закрепления вихрей при  $T < T_c$ . В [18] наблюдался распад и выделение нормальных несверхпроводящих областей в кристаллах высокотемпературного сверх-

проводника под действием тока большой плотности в сверхпроводящем состоянии. В работе [19] был поставлен прямой эксперимент на пленочных образцах YBaCuO, в которых импульсы тока, сопровождавшиеся возникновением в месте сужения напряжения  $\sim 10^5$  В/м, приводили к переносу кислорода и его вакансий на расстояние в несколько микрометров за время в несколько секунд. Это перемещение наблюдалось методом микрорамановской лазерной спектроскопии и подтвердило возможность перемещения кислорода и его вакансий под действием градиентов электрохимического потенциала.

## ВЫВОДЫ

В работе проведено исследование влияния облучения низкоэнергетичными электронами на сверхпроводящие характеристики тонких пленок соединения YBaCuO. Выяснено, что при азотных температурах наблюдаемое воздействие можно объяснить в рамках диффузионной модели для переноса кислорода и его вакансий вблизи нормальных центральных областей магнитных вихрей Абрикосова. В работе впервые показано, что особенности диффузии кислородных ионов и их вакансий в этих областях связаны с полем градиента электрохимического потенциала, в котором необходимо учитывать и сверхпроводящий вклад, который и является основным. При этом в центре вихря образуется область, обедненная кислородом, которая служит эффективным центром пиннинга для вихря. Этот добавочный пиннинг сказывается на токовых характеристиках сверхпроводника, увеличивая плотность критического тока. Введенный механизм позволяет единообразным образом рассмотреть также и ряд других экспериментальных результатов, которые ранее не имели однозначной интерпретации.

Авторы выражают благодарность И.Н.Чукановой за предоставление образцов для исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J.R. LaGraff, D.A. Payne // *Phys. Rev. B.* 1993, v.47, №. 6, p.3380-3390.

2. S. Kittelberger, U. Bolz, R.P. Huebener et al. // *Physica.* 1998, C302, p.93.
3. S.J. Rothman et al. // *Phys. Rev. B.* 1989, v. 40, p.8852.
4. Ibid. 1991, v. 44, p.2326.
5. K.C. Goretta. *Atomic transport in high-temperature superconductors*, Leonardo da Vinci international advanced school, summer course "Superconducting materials: advances in technology and applications", Bologna, Italy, 1998.
6. M. Ronay and P. Nordlander // *Physica.* 1988, C 153-155, p.834.
7. E. Salomons and D. de Fontanaine // *Phys. Rev. B.* 1990, v. 41, p.11159.
8. *Атомная диффузия в полупроводниках* / Под ред. Д. Шоу. М: «Мир», 1975, 686 с.
9. М. Тинкхам. *Введение в сверхпроводимость*. М.: «Атомиздат», 1980, 311 с.
10. А. Дамаск, Дж. Динс, *Точечные дефекты в металлах*. М.: «Мир», 1966, 292 с.
11. Th. Herzog, H.A. Radovan, P. Ziemann, E.H. Brandt // *Phys. Rev. B.* 1997, v. 56, p.2871.
12. R. Feenstra et al. // *Phys. Rev. B.* 1992, v. 45, №13, p.7555-7558.
13. V.I. Kudinov, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines, R. Laiho, E. Lahderanta, C. Ayache // *Phys. Rev. B.* 1993, v. 47, № 14, p.9017.
14. F.R.N. Nabarro. *Theory of Crystall Dislocations*. Oxford: Clarendon Press, 1967, 821 p.
15. В.С. Оковит и др. // *ФНТ.* 1994, т. 20, с.63.
16. B.G. Lazarev et al. // *Czech. J. Phys.* 1996, v.46, S3, p.1186.
17. C.D.Keener et al. // *Czech. J. Phys.* 1993, v.46, S6, p.3211.
18. A.I. Golovashkin et al. // *Supercond.: Physics, Chemistry, Technique.* 1993, v. 6, p.1078.
19. B.H. Moeckly et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1994, v. 64, № 11, p.1427-1429.

## ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЇ КИСНЮ ТА ЙОГО ВАКАНСІЙ У НАДПРОВІДНІЙ СПОЛУЦІ YBaCuO ПОБЛИЗУ МАГНІТНИХ КВАНТОВИХ ЛІНІЙ

*В.О. Леденьов, Д.О. Леденьов, О.П. Леденьов*

Досліджено вплив опромінення електронами з енергією  $2 \cdot 10^4$  еВ на надпровідні властивості плівок сполуки YBaCuO. Опромінення проводилося при  $T=77$  К у магнітному полі  $\sim 3 \cdot 10^2$  Гс. Знайдено, що нерівноважний розподіл атомів кисню, що виникає під дією пучка електронів, приводить до зміни виду залежності комплексної магнітної сприйнятливості плівок від температури. Дифузійна релаксація нерівноважного розподілу кисню і його вакансій, породжуваного опроміненням, приводить у цьому випадку до появи нових центрів піннінгу поблизу нормальних центрів надпровідних магнітних вихрів. Це процес супроводжується збільшенням сил піннінгу в плівці, ростом щільності критичного струму і позначається на магнітній сприйнятливості зразків. Розглянуто механізм дифузії кисню та його вакансій під дією градієнта надпровідного парного потенціалу поблизу центрів вихрів, що пояснює ці і інші особливості.

## FEATURES OF OXYGEN AND ITS VACANCIES DIFFUSION IN SUPERCONDUCTING COMPOSITION YBaCuO NEAR TO MAGNETIC QUANTUM LINES

*V.O. Ledenyov, D.O. Ledenyov, O.P. Ledenyov*

The influence of an electrons irradiation with energy  $2 \cdot 10^4$  eV on superconducting properties of films of composition YBaCuO is researched. The radiation processing was conducted at  $T=77\text{K}$  in a magnetic field  $\sim 3 \cdot 10^2$  G. Is retrieved, that the nonequilibrium distribution of atoms of oxygen originating under operation of an electron beam, reduces in change of sort of dependence of a complex magnetizability of films on the temperature. The diffusion relaxation of a nonequilibrium distribution of oxygen and its vacancies generated by an exposure, reduces in this case in appearance of new pinning centres near to normal centres of superconducting magnetic vortices. It is the process is accompanied by increase of forces of a pinning in a film, to increase of density of a critical current and has an effect for a magnetizability of the samples. It was considered the mechanism of a diffusion of oxygen and its vacancies under operation of a gradient of a superconducting pair potential near to centres of vortices explaining these and other features.