

## ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ КИСЛОРОДНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\gamma$ - ОБЛУЧЕНИЯ

*Д.В.Куликов, Р.А.Сурис, Ю.В.Трушин*

Теоретически исследованы влияние процессов, происходящих в кислородной подсистеме тонких пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  под действием  $\gamma$ -облучения, на величину критической температуры сверхпроводящего перехода и зависимость электросопротивления от температуры. Оценены численные значения следующих параметров кислородной подсистемы тонких пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : сила стоков, энергия связи кислорода со стоком, сечение образования кислородной вакансии путем ионизации при  $\gamma$ -облучении.

Исследованием воздействия жестких излучений на ВТСП-материалы занимаются достаточно интенсивно в различных центрах [1-15]. Это связано как с необходимостью изучения макроскопических свойств ВТСП-материалов, так и с возможностью при помощи излучений создать измеримые концентрации радиационных дефектов в сложных кристаллических решетках сверхпроводников, например  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . К настоящему времени отсутствует сколько-нибудь достоверная теория, связывающая микроскопические изменения в структуре ВТСП-материалов с их сверхпроводящими характеристиками. Однако хорошо известно, что сверхпроводящие свойства  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ухудшаются с понижением содержания кислорода в Cu-O цепочках ( в положениях O1; см.рис. 1 [16]) [17-21]. Так, в [18] приведена количественная феноменологическая зависимость величины критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от концентрации кислорода в положениях O1 (рис. 2). В работе [22] показано, что основные изменения в пленках  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при  $\gamma$ -облучении, идентифицируемые по спектрам комбинационного рассеяния света и температурным зависимостям электросопротивления, связаны с обеднением кислородной подсистемы кристаллической решетки. Поэтому необходимо сосредоточить внимание на влиянии дефектов кислородной подсистемы на макроскопические характеристики ВТСП-материалов. Поскольку жесткие излучения создают большое количество дефектов в твердых телах, то их целесообразно использовать при таких исследованиях. Однако, не все виды облучающих воздействий можно использовать для изучения кислородной подсистемы. Например, облучение ВТСП-материалов в исследовательских каналах ядерных реакторов или в пучках ускоренных ионов [4,8,9,12-14] приводит к смещению из узлов решетки всех компонент соединения. Это чрезвычайно запутывает

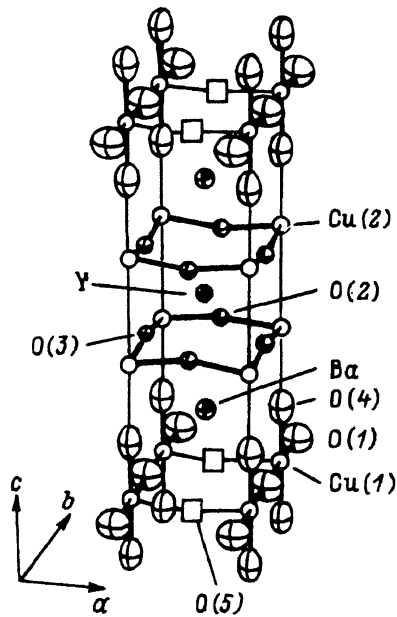


Рис. 1. Структура элементарной ячейки кристаллического сверхпроводящего соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [16].

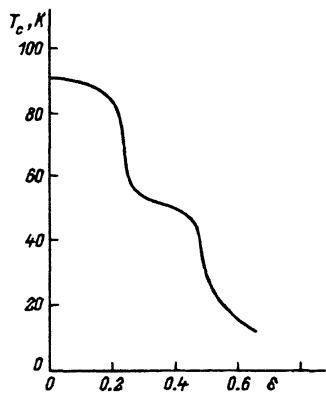


Рис. 2. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от содержания кислорода  $\delta$  в  $\text{Cu-O}$ -цепочках в материале  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [18].

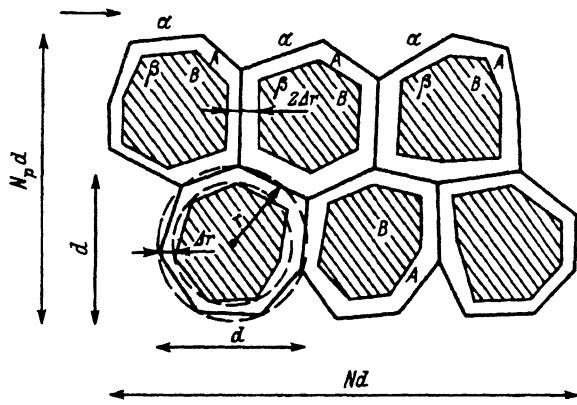
картину дефектообразования. Поэтому такие виды облучения не дают возможности выявить роль кислородной подсистемы. Следовательно, необычайно ценны редкие возможности использования таких излучений, которые смещают лишь атомы кислорода. В работе [23] была показана возможность использования  $\gamma$ - или рентгеновского излучения для целей создания дефектов в кислородной подрешетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  за счет ионизации, а в работах [22,24] получены некоторые экспериментальные результаты, которыми воспользуемся, наряду с имеющимися в литературе как расчетными [25–35], так и экспериментальными [36–41] зависимостями.

## 1. Физическая модель и предположения

Из результатов экспериментов [22], выполненных на пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  толщиной  $2 \div 3 \cdot 10^{-5}$  см (ось  $c$  перпендикулярна плоскости подложки), состоящих из микрокристаллитов со средним размером порядка микрона в плоскости  $ab$ , видно, что на кривых температурной зависимости электросопротивления  $R(T)$   $\gamma$ -облученных образцов выделяются два участка, соответствующих разным критическим температурам перехода  $T_c$  (см. рис. 1 в [22]). Там же показано, что «основные изменения в пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при  $\gamma$ -облучении связаны с кислородной подсистемой кристаллической решетки», т.е. обеднение по кислороду приводит к изменению температурной зависимости электросопротивления и понижению величины  $T_c$ . Поэтому естественно

Рис. 3. Схематической структура пленки, состоящей из микрокристаллитов со средним размером  $d$ .

Каждый микрокристаллит содержит две области  $P$ : внешнюю  $P = A$  размером  $\Delta r$ , прилегающую к межкристаллитным границам  $\alpha$ , и внутреннюю  $P = B$ , ограниченную двойниками  $\beta$ . Стрелка в левом верхнем углу указывает направление электротока.



предположить, что микрокристаллиты разбиваются на две области с различными критическими температурами перехода, что соответствует разному обеднению этих областей по кислороду в положении O1. В [22] также показано, что отсутствует диффузионный выход кислорода на поверхность пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Поэтому обеднение можно связать с его уходом на такие стоки, как межкристаллитные и двойниковые границы [41–44]. При этом кислород движется перпендикулярно оси  $c$ , так как известно, что его диффузия предпочтительна в плоскости  $ab$  [38,39]. Результаты проведенного после облучения отжига пленок при температуре  $T_A = 250^\circ\text{C}$  в течение времени  $t_A = 10^3 \text{ s}$  [22] свидетельствуют о том, что при повышенной температуре кислород выходит из стоков, но не успевает занять свои регулярные положения в решетке.

Сформулируем теперь физическую модель образования и эволюции дефектов в кислородной подрешетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при  $\gamma$ -облучении.

Для этапа облучения предположим:

1) Все микрокристаллиты пленки, считающиеся в среднем одинаковыми, содержат два типа областей  $P$  (рис. 3): «внешнюю» область  $P = A$ , прилегающую к межкристаллитным границам  $\alpha$  (сила стока  $S_A^A$ ), ограниченную внутри двойниками  $\beta$  (сила стока  $S_\beta^A$ ) и «внутреннюю» область  $P = B$ , содержащую только границы двойников  $\beta$  (сила стоков  $S_\beta^B$ , а  $S_\beta^B = 0$ ).

2) При облучении  $\gamma$ -квантами за счет эффектов ионизации [23] выбивается кислород из положений O1 и O4 (см.рис. 1), имеющих наименьшие пороговые энергии смещения [28,32], т.е. генерируются вакансии с относительными концентрациями  $C_{vn}^P$  в областях  $P$  в положениях O1 ( $n = 1$ ) и O4 ( $n = 4$ ). Выбитые из узлов атомы кислорода попадают в незаполненные структурные положения O5 [28,32] (их относительная концентрация  $C_5^P$ ), по которым осуществляется их диффузия в плоскости  $ab$ .

3) Комнатной температуры (температуры, при которой проводится облучение) недостаточно для рекомбинации атомов кислорода в положениях O5 с любыми вакансиями в O1 и O4 из-за наличия энергетического барьера для рекомбинации  $\epsilon_R \approx 1 \text{ eV}$  [33,37,38].

4) Межкристаллитные границы ( $\alpha$ ) являются мощными, ненасыщаемыми стоками с большой энергией связи  $\varepsilon_\alpha$  кислорода со стоком. Поэтому при комнатной температуре атомы кислорода не могут выйти из границ в объем микрокристаллитов.

Запишем теперь систему уравнений для средних концентраций рассматриваемых дефектов, соответствующую режиму облучения, в виде

$$\frac{dC_{vn}^P(t)}{dt} = g_{vn}^P(t), \quad (1)$$

$$\frac{dC_5^P(t)}{dt} = g_{v1}^P(t) + g_{v4}^P(t) - D_5 C_5^P(t)(S_\alpha^P + S_\beta^P), \quad (2)$$

$$\frac{dC_\beta^P(t)}{dt} = D_5 C_5^P(t) S_\beta^P, \quad (3)$$

$$\frac{dC_\alpha^P(t)}{dt} = D_5 C_5^P(t) S_\alpha^P, \quad (4)$$

где  $C_\alpha^P(t)$  и  $C_\beta^P(t)$  — относительные концентрации кислорода в областях  $P$  на стоках типа  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно,

$$D_5 = a^2 \nu \exp(-\varepsilon_5^m / kT) \quad (5)$$

— коэффициент диффузии кислорода по положениям O5,  $\varepsilon_5^m$  — энергия активации миграции,  $a = 4 \cdot 10^{-8}$  см [16,19] — постоянная решетки в плоскости  $ab$ ,  $\nu = 5 \cdot 10^{11}$  s $^{-1}$  [37] — частота перескоков атомов кислорода,  $t$  — время. Величина скорости генерации вакансий в области  $P$  в положении  $n$  имеет вид

$$g_{vn}^P = J \sigma_n (1 - C_{vn}^P(t)) [1 - \varphi C_5^P(t)] [1 - C_{vn}^P(t)(\eta_{n1} + \eta_{n4})], \quad (6)$$

где  $n = 1, 4$ ,  $J$  — плотность потока падающего излучения [22];  $\sigma_n$  — сечение образования вакансии в положении  $n$  (т.е. сечение смещения атомов кислорода из положений  $n$ ). Параметр  $\varphi$  описывает возможность «эффективного» ослабления дефектообразования в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [27], связанную с тем, что если около образующейся вакансии в положении  $n$  имеется заполненное положение O5, то произойдет обмен местами атомов кислорода, и вакансия не образуется; из геометрии решетки и работы [27] величина  $\varphi \approx 4$ . Величины

$$\eta_{41} = \frac{\sigma_1}{\sigma_4} \frac{1 - C_{v1}^P(t)}{2 - C_{v4}^P(t)}, \quad \eta_{44} = 0,$$

$$\eta_{11} = 1, \quad \eta_{14} = \eta_{41}^{-1} \quad (7)$$

учитывают возможность исчезновения вакансии в положении  $n$  за счет попадания в нее кислорода, выбитого из соседних положений O1 и O4. Поскольку в силу предположения 1) в области  $P = B$  отсутствуют в качестве стоков межкристаллитные границы, т.е.  $S_\alpha^B = 0$ , то в области  $B$  нет и уравнения (4).

Оценим коэффициент диффузии кислорода по положениям О5 исходя из соотношения  $D_5 \approx (\Delta r)^2/t$ , где  $\Delta r$  — приближенный размер внешней области  $P = A$ , который из [41] может быть оценен, как  $\Delta r \approx 2 \cdot 10^{-6}$  см, а  $t \approx 10^5$  s — время облучения, при котором становится заметным снижение величины  $T_c$  материала [22]. Отсюда при комнатной температуре  $D_5 \approx 4 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>. Из (5) получим величину энергии активации миграции кислорода  $\varepsilon_5^m$  по положениям О5, приблизительно равную 0.8 eV, что попадает в интервал значений  $\varepsilon_5^m$  из литературы [38,40].

Для оценки порядка величин сечений смещения  $\sigma_n$  воспользуемся результатами работы [22]. При дозе  $\gamma$ -квантов  $\Phi = 7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> прирост остаточного удельного электросопротивления равен  $\delta\rho = 1 \cdot 10^{-5}$  Ω · см, что соответствует суммарной концентрации вакансий  $C_{v1} + C_{v4} \approx 10^{20}$  см<sup>-3</sup> при величине рассеяния носителей заряда на дефекте, равной  $10^{-15}$  см<sup>2</sup> [24]. В то же время эта концентрация может быть представлена в виде

$$C_{v1}(\Phi) + C_{v4}(\Phi) = \sigma\Phi C_0, \quad (8)$$

где  $\sigma$  — сечение смещения атомов кислорода,  $C_0 \approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup> — исходная относительная концентрация кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в положениях О1 и О4 [19]. Тогда из (8) с учетом значений  $C_{v1} + C_{v4}$  имеем оценку  $\sigma \approx 6 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>. Выбирая в качестве начальных значений  $\sigma_1$  и  $\sigma_4$  полученную величину  $\sigma$ , будем варьировать величины  $\sigma_n$  в соответствии с кинетикой накопления дефектов.

Начальными условиями для уравнений (1)–(4) будут естественные условия отсутствия пересыщений по дефектам в начальный момент  $t = t_0$  включения облучения, т.е.

$$C_{vn}^P(t_0) = 0, \quad C_j^P(t_0) = 0, \quad j = 5, \alpha, \beta.$$

Исходная оценка величины силы стока для межкристаллитных границ может быть взята исходя из физического смысла силы стока  $S_\alpha^A$ , как обратного квадрата размера области, что дает  $S_\alpha^A \approx 6 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> (см., например, [41]). Для величины  $S_\beta^P$  в качестве исходного значения (в дальнейшем варьируемого) возьмем  $S_\beta^P = 0$ .

Для этапа отжига областей  $A$  (внешних, прилегающих к межкристаллитным границам), к уже перечисленным, добавим следующие предположения:

5) При повышенной температуре отжига  $T_A$  [22] атомы кислорода, адсорбированные на этапе облучения в межкристаллитных границах ( $\alpha$ ), выходят из границ, преодолевая барьер  $\varepsilon_\alpha$ . Адсорбция на двойниках меньше, чем на межкристаллитных границах, поэтому ее не рассматриваем.

6) Атомы кислорода диффундируют по наиболее доступным позициям О5-структурным вакансиям (см. выше).

7) При температуре отжига  $T_A$  возможна рекомбинация кислорода в положении О5 с вакансиями О1 и О4.

Тогда система уравнений при отжиге имеет вид (опустим верхний индекс, обозначающий тип области, поскольку рассматриваются только области А)

$$\frac{dC_5(t)}{dt} = C_\alpha(t)\nu \exp(-\varepsilon_\alpha/kT) - r_R D_5 C_N C_5(t) [C_{v1}(t) + C_{v4}(t)], \quad (9)$$

$$\frac{dC_{vn}(t)}{dt} = -r_R D_5 C_N C_5(t) C_{vn}(t), \quad (10)$$

$$\frac{dC_\alpha(t)}{dt} = -C_\alpha(t)\nu \exp(-\varepsilon_\alpha/kT), \quad (11)$$

где  $C_N = 5.74 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  [19] — число элементарных ячеек в единице объема  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $r_R = 4\pi a \exp(-\varepsilon_R/kT)$ ; (см. предположение 3). Начальные значения для пересыщений на этапе отжига в момент  $t = t_A^0 = 0$  соответствуют их величинам, полученным на этапе облучения в областях типа А. В частности, в соответствии с [22] для времени облучения  $t_* = 7 \cdot 10^5 \text{ с}$

$$C_{vn}(t_A^0) = C_{vn}^A(t_*), \quad C_j(t_A^0) = C_j(t_*) \quad (j = 5, \alpha).$$

Величина энергии связи  $\varepsilon_\alpha$  кислорода с межкуристаллитными границами может быть получена из уравнения (11) и экспериментальных данных [22], поскольку решение уравнения (11) имеет вид

$$C_\alpha(t) = C_\alpha(t_A^0) \exp(-t/\tau),$$

где  $\tau = \nu^{-1} \exp(\varepsilon_\alpha/kT)$ , т.е.  $\varepsilon_\alpha = kT \ln(\nu\tau)$ . Если взять  $\tau = t_A$  при  $T = T_A$  из [16], то получим величину  $\varepsilon_\alpha \approx 1.6 \text{ eV}$ .

Таким образом, для описания изменений, происходящих с пленкой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при облучении и отжиге, сформулированы системы предположений и уравнений, описывающих этап облучения (уравнения (1)–(4)) и этап отжига (уравнения (9)–(11)), а также приведены численные данные для используемых параметров либо из литературы, либо из обработки экспериментальных результатов работы [22] в соответствии с физической моделью. Решение систем уравнений выполнялось численно с помощью пакета программ GEAR [45,46]. В результате расчетов этапа облучения были уточнены численные значения таких параметров, как сечение смещения кислорода  $\sigma_n$  из положений O1 и O4, и величины сил стоков на межкуристаллитных границах  $S_\alpha^A$  и двойниках  $S_\beta^P$ .

## 2. Результаты расчетов концентраций дефектов в кислородной подсистеме

**Этап облучения.** Решение системы уравнений (1)–(4) проводилось таким образом, чтобы в областях типа А (внешних) ко времени  $t_1 \approx 2 \cdot 10^5 \text{ с}$ , соответствующему дозе облучения  $\Phi \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (кривая 3 на рис. 1 в [22]), (т.е. появлению областей с низкой температурой

перехода  $T_c$ ), концентрация вакансий  $C_{v1}^A(t_1)$  была больше 0.2 (см. [18] или рис. 1), а в областях типа  $B$  (внутренних) была бы меньше 0.2. Относительная концентрация вакансий в положении  $O1$ , равная 0.2, является пороговой, поскольку с повышением пересыщения вакансий  $C_{v1}^A$  больше 0.2 величина  $T_c$  начинает резко падать (рис. 1). Поэтому различие в температурах перехода для областей типа  $A$  и  $B$  можно оценить различием в пересыщениях по вакансиям  $O1$  как  $C_{v1}^A > 0.2$ , а  $C_{v1}^B < 0.2$ . При разрастании областей типа  $A$  внутрь микрокристаллитов (за счет преимущественного ухода кислорода на межкристаллитные границы) эти области должны «экранировать» области типа  $B$  с высокой  $T_c$ , что приводит к снижению  $T_c$  образца в целом. Численный подбор параметров по описанному критерию в вариантах расчета позволил выбрать следующие значения варьируемых величин:  $\sigma_1 = 1.5 \cdot 10^{-19}$ ,  $\sigma_4 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-2}$ ,  $S_\alpha^A = 5 \cdot 10^{11}$ ,  $S_\beta^P = 2.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Результаты расчетов пересыщений с выбранными параметрами приведены на рис. 4. Из этого рисунка видно, что во внешних областях микрокристаллитов концентрации вакансий изменились сильнее, чем во внутренних. В соответствии с рис. 1 настоящей работы и рис. 1 из [22] в областях типа  $B$  остается температура перехода  $T_c \approx 80 \div 90 \text{ К}$ , в то время как в областях типа  $A$  температура  $T_c$  понижается при облучении, поскольку концентрация вакансий  $C_{v1}^A$  растет. Величине  $C_{v1}^A \approx 0.4$  соответствует  $T_c \approx 50 \text{ К}$ . Однако здесь необходимо заметить, что «ступенька» около  $T_c = 50 \div 60 \text{ К}$  на рис. 1 соответствует упорядоченной орто-II фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [20], когда положения  $O1$  заняты таким образом, что составляют вместе с узлами  $\text{Cu}1$  (рис. 1) заполненные цепочки, отделенные друг от друга пустыми цепочками, состоящими только из атомов  $\text{Cu}1$  (см. [20], рис. 1). При облучении образование вакансий в положениях  $O1$  происходит случайным образом, и при комнатной температуре за время облучения не будет упорядочения

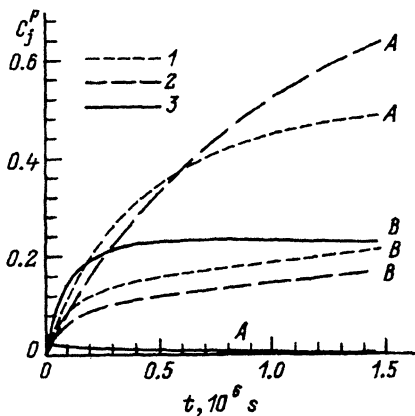


Рис. 4. Зависимости относительных концентраций  $C_j^P$  дефектов  $j$  ( $j = v1, v4, 5$ ) от времени излучения.

1 —  $C_{v1}^P$ , 2 —  $C_{v4}^P$ , 3 —  $C_5^P$  ( $P = A, B$ ).

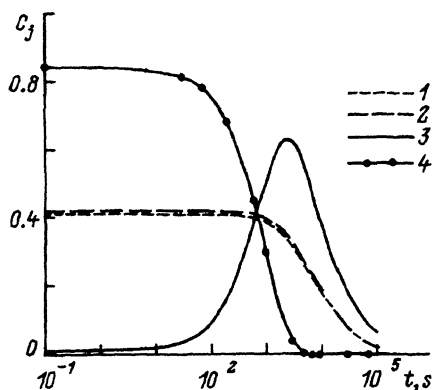


Рис. 5. Зависимости относительных концентраций  $C_j$  дефектов  $j$  ( $j = v1, v4, 5, \alpha$ ) от времени отжига в области  $A$  при температуре  $T_A = 250^\circ \text{C}$ .

1 —  $C_{v1}$ , 2 —  $C_{v4}$ , 3 —  $C_5$ , 4 —  $C_\alpha$ .

кислорода в орто-II структуру. Известно, что  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с неупорядоченной кислородной подсистемой имеет более низкую  $T_c$ , нежели с упорядоченной [20]. Поэтому при облучении концентрации вакансий  $C_{v1} \approx 0.4$  должна соответствовать  $T_c < 50$  К (на эксперименте [22] наблюдается  $T_c \approx 35$  К).

**Этап отжига.** Результаты решения системы уравнений (9)–(11) с использованием уже выбранных и отработанных на этапе облучения параметров приведены на рис. 5. Видно, что к моменту времени  $t = 10^3$  с (соответствующему времени  $t_A$  проведенного в [22] отжига) в объем внешних областей поступило значительное количество атомов кислорода, освободившихся из межкристаллитных границ и находящихся в положениях O5. Если продолжать отжиг при той же температуре  $T_A$ , то должны включиться процессы рекомбинации атомов кислорода с вакансиями в O1 и O4 и должно восстановиться содержание кислорода в положениях O1 и O4. Следовательно, области типа А сокращаются, а значит, должно восстанавливаться и значение начальной температуры перехода  $T_c$ .

### 3. Сравнение теоретической оценки зависимости $R(T)$ по предложенной модели с экспериментальными результатами

Определим зависимость  $R(T)$  при низких температурах, когда области типа В (внутренние) находятся в сверхпроводящем состоянии, а области типа А (внешние) — в нормальном. Будем рассматривать каждый микрокристаллит пленки как цилиндр высотой  $h \approx 2 \div 3 \cdot 10^{-5}$  см и диаметром основания  $d \approx 10^{-4}$  см (ср. с [22]). При этом толщина несверхпроводящей области А, прилегающей к межкристаллитным границам  $\alpha$ , как и выше, —  $\Delta r$ . Сопротивление такой пленки можно представить (рис. 3) как сопротивление сетки размером  $N_p \times N$  последовательно-параллельно соединенных микрокристаллитов сопротивлением  $R_m$ . Тогда при  $N_p \approx N$  имеем

$$R = N R_m / N_p \approx R_m, \quad (12)$$

где  $R_m = \rho 2\Delta r / S$ ;  $S$  — площадь сечения, через которое протекает электрический ток;  $\rho$  — удельное сопротивление материала. Электрический ток проникает в сверхпроводящую область микрокристаллита на глубину  $\lambda$ , которая в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является анизотропной [36], причем  $\lambda_c > \lambda_{ab}$ , где  $\lambda_c, \lambda_{ab}$  — глубины проникновения вдоль и перпендикулярно оси  $c$  соответственно.

В зависимости от соотношения величин  $\lambda_c, \lambda_{ab}$  и размеров микрокристаллита величина  $S$  может быть представлена по-разному. Возможны два случая:

1)  $\lambda_{ab} < d$  и  $\lambda_c < h$ . При этом зависимость площади сечения от величин  $\Delta r, \lambda_c$  и  $\lambda_{ab}$  оказывается достаточно сложной, а геометрия образца не отвечает указанному условию на величины  $\lambda_c$  и  $\lambda_{ab}$ .

2)  $\lambda_{ab} \geq d$  и  $\lambda_c \geq h$ . Такое соотношение реализуется для рассматриваемых нами образцов поскольку  $\lambda_c \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [36], т.е.  $\lambda_c \approx h$ . При этом электрический ток перекрывает весь объем



сверхпроводящей фазы и течет практически по всему сечению несверхпроводящей области, т.е.  $S \approx (d - \Delta r)h$  и

$$R = \rho \frac{2\Delta r}{(d - \Delta r)h}. \quad (13)$$

Зависимость удельного сопротивления от температуры  $\rho(T)$  можно получить из экспериментальных данных [22], откуда имеем

$$R(T) = R_0 + QT,$$

где  $R_0 \approx 3.3 \Omega$ ,  $Q \approx 8 \cdot 10^{-2} \Omega/\text{K}$ . При этом  $\rho(T) = hR(T)$ . Тогда, используя (13), можно записать

$$R(T) = \frac{2\Delta r}{d - \Delta r} (R_0 + QT). \quad (14)$$

Следовательно, для выяснения зависимости  $R(T)$  по рассматриваемой модели необходимо еще иметь зависимость величины  $\Delta r$  от  $T$ . Поскольку  $\Delta r$  характеризует размер области  $A$ , обедненной по кислороду, и известна связь  $T_c$  с содержанием кислорода в положениях  $O1$  (рис. 2), то величину  $\Delta r$  возможно получить, используя решение неоднородной задачи для концентраций  $C_{v1}(r, t)$ .

Рассмотрим пространственную зависимость концентраций в цилиндрической геометрии (рис. 3). При этом  $r$  — расстояние в плоскости  $ab$  от центра микрокристаллита; по азимутальному углу предполагается симметрия, а вдоль оси  $c$  (параллельной  $z$ ) затруднена диффузия кислорода [38,39], т.е.  $C_{v1}$  является функцией только  $r$  и  $t$ . Приравнявая  $C_{v1}(r, t)$  величине пороговой концентрации вакансий, соответствующей началу резкого падения критической температуры перехода  $T_c$  и равной 0.2, определим расстояние  $r$ , ограничивающее область  $B$ , переходящую в сверхпроводящее состояние при «высокой»  $T_c$  ( $\approx 85 \text{ K}$ ). Следовательно, размер внешней области  $A$  можно оценить, как  $\Delta r = (d/2) - r$ . Поскольку выше была решена задача для однородных концентраций (см. (1)–(4)), перепишем уравнения (1) и (2) в цилиндрической геометрии для локальных концентраций  $C_{v1}(r, t)$  и  $C_5(r, t)$ , причем уход дефектов на стоки учтем в граничных условиях

$$\frac{\partial C_{v1}(r, t)}{\partial t} = \sigma J(1 - \varphi C_5(r, t)), \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_5(r, t)}{\partial t} = \sigma J(1 - \varphi C_5(r, t)) + D_5 \Delta C_5(r, t), \quad (16)$$

$$C_{v1}(r, 0) = 0, \quad C_5(r, 0) = 0, \quad (17)$$

$$C_5(d/2, t) = 0. \quad (18)$$

При этом уравнения (15) и (16) описывают изменения концентраций дефектов для относительно небольших значений этих концентраций (порядка 0.2), когда еще не успевают сказаться эффекты замедления генерации вакансий, связанные с их большим количеством (ср. выражение для  $g_{vn}^P$  по (6) и в (15), (16)).

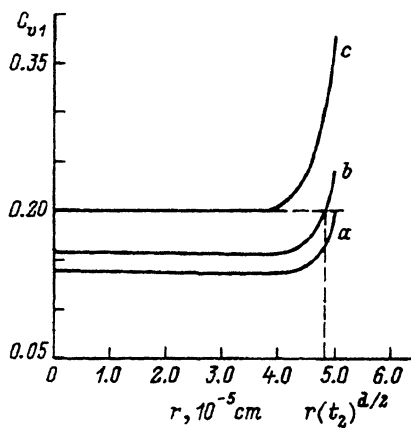


Рис. 6. Зависимости концентрации  $C_{v1}(r)$  вакансий кислорода в положении O1 от расстояния  $r$  от центра микрокристаллита в плоскости  $ab$  в различные моменты времени  $t$ .  $a - t_1 = 1.3 \cdot 10^5$ ,  $b - t_2 = 1.6 \cdot 10^5$ ,  $c - t_3 = 2.5 \cdot 10^5$  s.  $r(t_2)$  — размер сверхпроводящей области к моменту времени  $t_2$ .

Решая аналитически систему уравнений (15), (16), получим выражение для концентрации вакансий кислорода в положениях O1 в следующем виде:

$$C_{v1}(r, t) = \frac{1}{\varphi} \left[ \frac{I_0(r/\sqrt{D_5 t_g})}{I_0(d/(2\sqrt{D_5 t_g}))} \frac{t}{t_g} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - \exp(-\beta_n t/t_g)) J_0(2\alpha_n r/d)}{\alpha_n \beta_n^2 J_1(\alpha_n)} \right], \quad (19)$$

где  $I_0(x)$  — модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка;  $J_0(x)$ ,  $J_1(x)$  — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков соответственно;  $t_g = (\sigma J \varphi)^{-1}$ ;  $\alpha_n$  — корни уравнения  $J_0(x) = 0$ ;  $\beta_n = 1 + \alpha_n^2 t_g / t_d$ ;  $t_d = d^2 / (4D_5)$ .

Зависимости  $C_{v1}(r)$  для различных моментов времени представлены на рис. 6, откуда видно, что начиная с момента  $t = 1.3 \cdot 10^5$  s концентрация  $C_{v1}$  превышает пороговую величину 0.2 в узком слое вблизи границы микрокристаллита. Следовательно, в этой области должна падать величина  $T_c$  материала. В то же время  $C_{v1}$  практически постоянна в глубине микрокристаллита (область B). При временах  $t > 2.5 \cdot 10^5$  s рассматриваемая концентрация превышает значение 0.2 по всему объему микрокристаллита. Это является следствием завышения величины скорости генерации вакансий, использованной в уравнениях (15), (16).

Время  $t = 1.6 \cdot 10^5$  s соответствует дозе облучения  $\Phi = 1.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  (см. кривую 3 на рис. 1 в [22]). Найдем зависимость  $R(T)$  для этой дозы. Поскольку концентрация  $C_{v1}(r, t)$  во внутренней области B монокристаллита меняется слабо, будем полагать, что изменения  $T_c$  в этой области также незначительны, т.е.  $T_c \approx \text{const}$ . Во внешней же области A, т.е. там, где  $C_{v1}(r) > 0.2$ , концентрация меняется сильно с изменением радиуса  $r$ . Каждому значению концентрации отвечает своя величина  $T_c$ . Следовательно, каждому расстоянию во внешней области A соответствует определенное значение критической температуры перехода. Таким образом, если понижать температуру  $T$  образца ниже температуры сверхпроводящего перехода внутренней области (B), во внешней области (A) в сверхпроводящее состояние переходит только та зона этой области, в которой концентрация вакансий  $C_{v1}$  соответствует по рис. 2 критической температуре  $T_c$ , равной  $T$ . Значит,

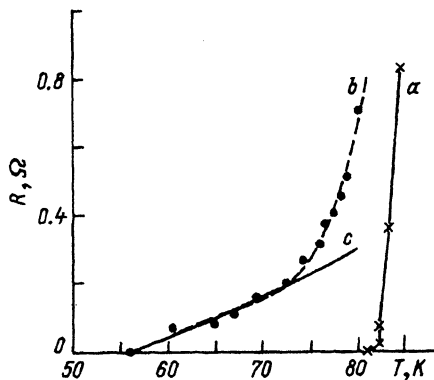


Рис. 7. Зависимости электросопротивления пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  от температуры. Экспериментальные данные из [22]: *a* — без облучения, *b* — при дозе  $\Phi = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ; *c* — расчетная кривая (по формуле (21)).

с понижением температуры размер  $\Delta r$  внешней области уменьшается на величину размера зоны, перешедшей в сверхпроводящее состояние, т.е. величина  $\Delta r$  является функцией температуры  $T$ .

Для приближенной оценки зависимости  $\Delta r(T)$  в области низких температур линейно аппроксимируем как зависимость критической температуры  $T_c$  от содержания кислорода (рис. 2) на участке 56–80 К в виде  $T_c(C_{v1}) \approx T_1 + fC_{v1}$ , где  $T_1 \approx 176 \text{ K}$ ,  $f \approx -480 \text{ K}$ , так и зависимость  $C_{v1}(r)$  при  $t = 1.6 \cdot 10^5 \text{ s}$  (рис. 6) в виде  $C_{v1}(r) = Fr = G - F\Delta r$ , где  $F \approx 6.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $G = 0.25$ , что дает  $T_c = \zeta \Delta r + T_2$ , ( $T_2 = 56 \text{ K}$ ,  $\zeta \approx 3.2 \cdot 10^7 \text{ K/cm}$ ), а значит,

$$\Delta r = \frac{T_c - T_2}{\zeta}. \quad (20)$$

Поскольку при низких температурах каждому значению температуры образца  $T$  соответствует во внешней области переход в сверхпроводящее состояние какой-то зоны, имеющей  $T_c$ , равную  $T$ , то в выражении (20) величину  $T_c$  можно заменить на  $T$ . Тогда, подставляя в (14) полученную зависимость  $\Delta r(T)$  по (20) при  $T = T_c$ , получаем

$$R = \frac{2(T - T_2)}{(d\zeta + T_2 - T)} (R_0 + QT). \quad (21)$$

Эта зависимость вместе с экспериментальной представлена на рис. 7. Видно, что экспериментальная кривая *b* зависимости  $R(T)$  идет выше расчетной *c*, начиная с температур  $\approx 73 \text{ K}$ . Поскольку в расчетной модели все микрокристаллиты считались в среднем одинаковыми, то при повышении температуры внутренние области ( $V$ ) микрокристаллитов должны одновременно (при одной и той же температуре) скачком перейти в нормальное состояние. Экспериментальная зависимость  $R(T)$  (см. рис. 1 в [22]) демонстрирует как для исходной, так и для облученных пленок размытие критического перехода по температуре. Это означает, что в различных микрокристаллитах внутренние области  $V$  переходят в нормальное состояние при разных температурах, а следовательно, с повышением температуры уменьшается не только размер сверхпроводящих областей, но и их число. Поэтому проходящий электрический ток вынужден перетекать в такие места пленки, где

остались сверхпроводящие области, что приводит к понижению площади сечения, определяемой этими оставшимися сверхпроводящими областями. Результирующее сопротивление при этом (рис. 7, кривая *b*) будет выше, чем рассчитанное для структуры с одинаковыми микрокристаллитами (рис. 7, кривая *c*).

При низких температурах (меньше 73 К) все внутренние области *B* микрокристаллитов уже перешли в сверхпроводящее состояние, поэтому в среднем сечении для прохождения электрического тока, а следовательно, и электросопротивление одни и те же как в модели одинаковых микрокристаллитов, так и в реальном эксперименте.

Итак, сформулирована модель эволюции точечных дефектов в кислородной подсистеме при  $\gamma$ -облучении тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , содержащих микрокристаллиты микронного размера. Получены численные значения для следующих параметров тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : сила стока межкристаллитных границ для кислорода  $S_\alpha = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  и границ двойников для кислорода  $S_\beta = 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ; энергия связи кислорода с межкристаллитными границами  $\varepsilon_\alpha \approx 1.6 \text{ eV}$ ; сечение образования кислородных вакансий  $\sigma = 10^{-19} \text{ cm}^2$  путем ионизации при  $\gamma$ -облучении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Получено удовлетворительное соответствие теоретической зависимости электросопротивления от температуры  $R(T)$  в области низких температур с экспериментальными результатами работы [22] при малых дозах  $\gamma$ -облучения.

Авторы благодарят В.Ю. Давыдова, В.В. Емцева, профессора Х. Вебера за полезные обсуждения результатов работы.

Работа выполнена по проекту № 91157 Российской программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

### Список литературы

- [1] Stritzke B., Zander W., Dworschak F., Poppe U., Fischer K. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1988. V. 99. P. 491.
- [2] Kirk M.A., Baker M.C., Liu J.Z., Lam D.J., Weber H.W. High- $T_c$  Superconductors / Ed. H.W. Weber. Plenum Publishing Corporation, 1988. P. 59.
- [3] Summers G.P., Chrisey D.B., Maisch W.G., Stauss G.H., Burke E.A., Nastasi M., Tesmer J.R. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1989. V. 36. N 6. P. 1840.
- [4] Marwick A.D., Clark G.J., Yee D.S., Laibowitz R.B., Coleman G., Cuomo J.J. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 13. P. 9061.
- [5] Алексакин Б.Ф., Воронин В.И., Верховский С.В., Гощицкий Б.Н. и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 2. С. 678.
- [6] Аброян И.А., Величко В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 7. С. 1396.
- [7] Renk K.F., Betz J., Schützman J., Prückl A., Brunner B., Lengfelner H. // Appl. Phys. Lett. V. 57. N 20. P. 2148.
- [8] Meyer O., Geerk J., Kroëner T., Li Q., Linker G., Strehlau B., Xi X.X. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 157. P. 493.
- [9] Watanabe H., Kabius B., Urban K., Roas B., Kläumunzer S., Saemann-Ischenko G. // Physica C. 1991. V. 179. N 1. P. 75.
- [10] Chu W.-K., Liu J.R., Zhang Z.H. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. V. 59/60. P. 1447.
- [11] Basu S.N., Mitchell T.N., Nastasi M. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. N 5. P. 3167.
- [12] Sauerzopf F.M., Wiesinger H.P., Weber H.W. // Supercond. Sci. Technol. 1992. V. 5. N 2. P. 105.
- [13] Frischherz M.C., Kirk M.A., Zhang G.P., Weber H.W. // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. N 6. P. 1347.
- [14] Sauerzopf F.M., Wiesinger H.P., Kritscha W., Weber H.W., Frischherz M.C., Gerstenberg H. // Cryogenics 1993. V. 33. N 1. P. 8.

- [15] Коноплева Р.Ф., Оксенгендлер Б.Л., Пустовойт А.К., Борисов Б.А., Чеканов В.А., Чудаков М.В. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 3. С. 568.
- [16] Baetzold R.C. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 1. P. 56.
- [17] Fiory A.T., Gurvitch M., Cava R.J., Espinosa C.P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7262.
- [18] Cava R.J., Battlogg B., Chen C.H., Rietman E.A., Zahurak S.M., Werder D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5719.
- [19] Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P., Nowicki L.J., Crabtree G.W., Claus H., Kwok W.K. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 4. P. 1863.
- [20] Veal B.W., Paulikas A.P. // Physica C. 1991. V. 184. N 4. P. 321.
- [21] Poulsen H.V., Andersen N.H., Andersen J.V., Bohr H., Mouritsen O.G. // Nature. 1991. V. 349. N 6310. P. 594.
- [22] Емцев В.В., Давыдов В.Ю., Карманенко С.Ф., Полоскин Д.С., Гончарук И.Н. // ФТТ. 1994. Наст. вып. С. 0000-0000.
- [23] Klinger M.I. // Phys. Lett. A. 1990. V. 151. N 3/4. P. 181.
- [24] Далуда В.В., Емцев В.В., Клиnger М.И., Третьяков В.В. Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 10. С. 1154.
- [25] Кирсанов В.В., Мусин Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 23. С. 71.
- [26] Кирсанов В.В., Мусин Н.Н. // Труды Междунар. конференции по радиационному материаловедению (Алушта, май 1990 г.). Харьков, 1991. Т. 9. С. 180.
- [27] Кирсанов В.В., Мусин Н.Н. // ВАИТ. Сер. рад. повр. рад. матер. 1992. В. 1 (58), 2 (59). С. 3.
- [28] Kirsanov V.V., Musin N.N., Shamarina H.J. // Phys. Lett. A. 1992. V. 171. N 3/4. P. 223.
- [29] Kirsanov V.V., Musin N.N., Roskin D.G., Shamarina H.J. // Cryogenics. 1993. V. 33. N 5. P. 477.
- [30] Дягтеренко Н.Н., Елесин В.Ф., Мельников В.Л., Штырев Д.А. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 11. С. 95.
- [31] Дягтеренко Н.Н., Елесин В.Ф., Мельников В.Л. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 10. С. 2299.
- [32] Ciu F.Z., Xie J., Li H.D. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 17. P. 11182.
- [33] Mi Y., Schaller R., Sathish S., Benoit W. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 22. P. 12575.
- [34] Baetzold R.C. // Physica C. 1991. V. 181. N 4. P. 252.
- [35] Trushin Yu.V., Ugarov Yu.V., Suvorov A.L., Weber H.W. // Proc. IV Bilateral Soviet-German Seminar on High Temperature Superconductivity (6-13 Oct., 1991, St.Petersburg). Sci. Council on HTSC problem. St.Petersburg, 1992. P. 130.
- [36] Горьков Л.П., Копнин Н.Б. // УФН. 1988. Т. 156. № 1. С. 117.
- [37] Xie X.M., Chen T.G., Wu Z.L. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 4549.
- [38] Rothman S.J., Roubort J.L., Welp U., Baker J.E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 5. P. 2326.
- [39] Bredekin S.I., Emel'chenko G.A., Shechtman V.Sh., Zhokhov A.A., Carter S., Chater R.J., Kilner J.A., Steele B.C.H. // Physica C. 1991. V. 179. N 3,4. P. 286.
- [40] Вьонг Н.В. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 9. С. 1728.
- [41] Streiffer S.K., Zielinski E.M., Lairson B.M., Brarman J.C. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. N 19. P. 2171.
- [42] Schmid H., Burkhardt E., Sun B.N., Rivera J.-P. // Physica C. 1989. V. 157. N 7. P. 555.
- [43] Zhu B.Y., Suenaga M., Xu Y. // Phyl. Mah. Lett. 1989. V. 60. N 2. P. 55.
- [44] Zandbergen H.W., Gronsky R., Chu M.Y., DeJonghe L.C., Holland G.F., Stacy A. // Physica C. 1990. V. 166. N 3. P. 255.
- [45] Hindmarch A.C. // GEAR : ordinary differential equation system solver, Lawrence Livermore Laboratory. REPORT UCID-3000, Rev. 3, december 1974.
- [46] Jonson R.A., Lam N.Q. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 6. P. 4364.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
5 марта 1994 г.