

# ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУР КУПРАТОВ $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ПРИ ОТЖИГЕ

А. В. Фетисов<sup>a\*</sup>, С. Х. Эстемирова<sup>a,b</sup>, В. Я. Митрофанов<sup>a</sup>, С. А. Упоров<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620000, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 14 апреля 2018 г.

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств ВТСП-купратов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $x = 0.2$ ) со структурой слоистого перовскита. Предметом исследований являлся известный эффект старения, наблюдаемый для данных ВТСП-материалов при их хранении в стандартных условиях: со временем происходит возрастание их критической температуры  $T_c$  и уменьшение параметра  $c$  кристаллической решетки. На примере  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  показано, что зависимость  $c$  от содержания кислорода в образцах со временем претерпевает следующие изменения: (1) происходит возрастание отрицательного наклона зависимости по отношению к оси  $\delta$ ; (2) возникает нелинейность, увеличивающаяся со временем, которая описывается квадратичным уравнением. Первый тип изменений объяснен возрастанием валентности ионов меди, сопровождающимся уменьшением их радиуса. Второй тип — электростатическим взаимодействием структурных плоскостей  $\text{CuO}_2$  за счет накопления на них электронных дырок, приходящих из плоскостей  $\text{CuO}_\delta$ . Расчет второго типа изменений параметра  $c$  на примере купрата  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  показал хорошее количественное совпадение с экспериментальными данными. Для соединения  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (случай допирования  $\text{CuO}_2$ -плоскостей дырками) изменения второго типа оказались такими же, что и у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Вместе с тем наблюдаемые для  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  разнонаправленные изменения во времени параметра решетки свидетельствуют о том, что на начальном этапе старения неодимового купрата его  $\text{CuO}_2$ -плоскости допированы электронами. Однако со временем, по мере насыщения этих плоскостей дырками, происходит изменение типа допирования от  $n$  к  $p$  без заметного изменения кристаллической структуры, что для слоистых купратов ранее считалось невозможным.

DOI: 10.1134/S0044451018120076

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] показано, что в процессе выдержки при комнатной температуре закаленного  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $R$  — лантаноид или  $\text{Y}$ ), являющегося высокотемпературным сверхпроводником, некоторые его свойства, такие как параметр решетки  $c$  и температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , могут существенно изменяться. Одним из примеров является возрастание  $T_c$  от нуля до 20 К и уменьшение параметра  $c$  на 0.04%, наблюдаемые в течение нескольких дней после закалки образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$  в работе [1]. Данный эф-

фект старения (aging effect) связывают с упорядочением ионов кислорода базисной  $\text{CuO}_\delta$ -плоскости, в результате которого формируются бездефектные медь-кислородные цепочки [1–3]. Считается, что такое упорядочение приводит к возрастанию концентрации дырочных носителей заряда как в  $\text{CuO}_\delta$ , так и в соседствующих с ними плоскостях  $\text{CuO}_2$  и, как следствие, к увеличению  $T_c$ . Вместе с тем существование прямой связи между кислородным упорядочением и концентрацией дырочного заряда в  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  не является экспериментально подтвержденным фактом. Более того, подробный анализ имеющихся в литературе публикаций на данную тему привел авторов [4] к выводу о несостоятельности доводов в пользу такой связи. Разрешению данной проблемы препятствует отсутствие в настоящее время надежного способа определения

\* E-mail: fetisovav@mail.ru

концентрации дырочного заряда в  $\text{CuO}_2$ -плоскостях ( $q$ ), где реализуется высокотемпературная сверхпроводимость. Существующие методы — расчет суммы валентностей связей (СВС) для атомов  $\text{CuO}_2$ -плоскости [5] и использование эмпирической связи между  $q$  и термоэдс, измеренной при комнатной температуре [6] — нельзя признать надежными по ряду причин. Например, измеряемая термоэдс является функцией состояния не только структурных плоскостей  $\text{CuO}_2$ , но и плоскостей  $\text{CuO}_\delta$ , обладающих металлической проводимостью. В свою очередь, расчетный метод СВС требует подробного прецизионного структурного анализа, что труднодостижимо при исследовании, например, начальной стадии процесса старения.

В настоящей работе предложен простой оригинальный метод определения типа и концентрации свободных носителей заряда в структурных плоскостях  $\text{CuO}_2$  слоистых купратов  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  путем анализа нелинейной формы экспериментальных зависимостей  $c(\delta)$ . С помощью данного метода показано, что кислородные упорядочения, происходящие в  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  при различных  $\delta$ , не приводят к заметным изменениям величины  $q$ , что подтверждает позицию авторов [5]. В работе также показано, что гетеровалентное замещение в катионных позициях, прилегающих к структурной плоскости  $\text{CuO}_2$ , приводит к эффекту, похожему на известную «аномалию 1/8» [7–9], — резкому падению  $T_c$  в узкой области  $\delta$ , отвечающей концентрации дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$ , равной 1/8. В статье частично использован материал из предыдущих работ авторов [10, 11].

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез купратов  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  ( $x = 0.2$ ) осуществлялся из оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и карбоната бария при  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 100 ч ( $\text{R} = \text{Y}$ ) и при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 48 ч ( $\text{R} = \text{Nd}$ ). В результате были получены продукты, содержащие не более 0.5% примесных фаз. Для получения образцов с различным содержанием кислорода проводился дополнительный окислительный отжиг при различных температурах в интервале температур 470–940 °C на воздухе с последующей закалкой. Содержание кислорода определялось по изменению массы образцов после дополнительного окисления на воздухе при  $T = 470^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в предположении того, что такая процедура

обеспечивает содержание кислорода  $(6 + \delta)$  равное 6.90 ( $\text{R} = \text{Y}$ ) и 6.95 ( $\text{R} = \text{Nd}$ ) [12, 13].

Образцы с различным содержанием кислорода и временем, прошедшим после закалки ( $\tau$ ), исследовались рентгенографически (дифрактометр XRD 7000 Shimadzu). Длительность съемки составляла 30 мин; в расчетах времени  $\tau$  за момент съемки принимали середину этого временного интервала. Каждый образец исследовался трижды: при  $\tau = 0.3$  ч, 5 ч, 360 ч. Параметры элементарной ячейки определялись методом наименьших квадратов по 14 дифракционным линиям в интервале углов  $2\Theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$ . Среднеквадратичное отклонение между рассчитанным и измеренным положениями линий составляло  $\Delta 2\Theta = 0.015^\circ$ . Магнитные измерения выполнены с помощью вибрационного магнетометра Cryogenic CFS-9T-CVTI в режиме FCC (in-field cooling) в поле 50 Э. Охлаждение и нагрев образцов осуществляли со скоростью  $1 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости параметров решетки от содержания кислорода, полученные через разные промежутки времени после закалки образцов различного состава. Ход кривых  $a$  и  $b$  на данном рисунке отражает существование в исследуемой системе перехода между фазами с тетрагональной и орторомбической структурами, происходящего при содержании кислорода равном 6.33 для  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ; 6.42 для  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и 6.59 для  $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Зависимость  $c(\delta)$  для образцов  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  из линейной при  $\tau \rightarrow 0$  по мере увеличения времени выдержки  $\tau$  переходит в нелинейную с постепенным возрастанием нелинейного вклада. Зависимости  $c(\delta)$  для образцов с гетеровалентным замещением уже при  $\tau \rightarrow 0$  не являются линейными и для всех времен выдержки имеют особенность вблизи составов  $(6 + \delta)$  равных 6.7 для  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и 6.8 для  $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ .

На рис. 2 приведены результаты низкотемпературных магнитных измерений образцов после их «старения» в течение 360 ч. Следует отметить, что данное время экспозиции после закалки служит приближением  $\tau \rightarrow \infty$ , поскольку параметры  $c$  и  $T_c$ , по свидетельствам различных авторов, далее уже не меняются. Видно, что зависимости  $T_c(\delta)$ , найденные для исследуемых образцов, либо являются ступенчатыми с двумя «плато» при  $T = 55 \text{ K}$  и  $T = 90 \text{ K}$  для  $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , либо представ-

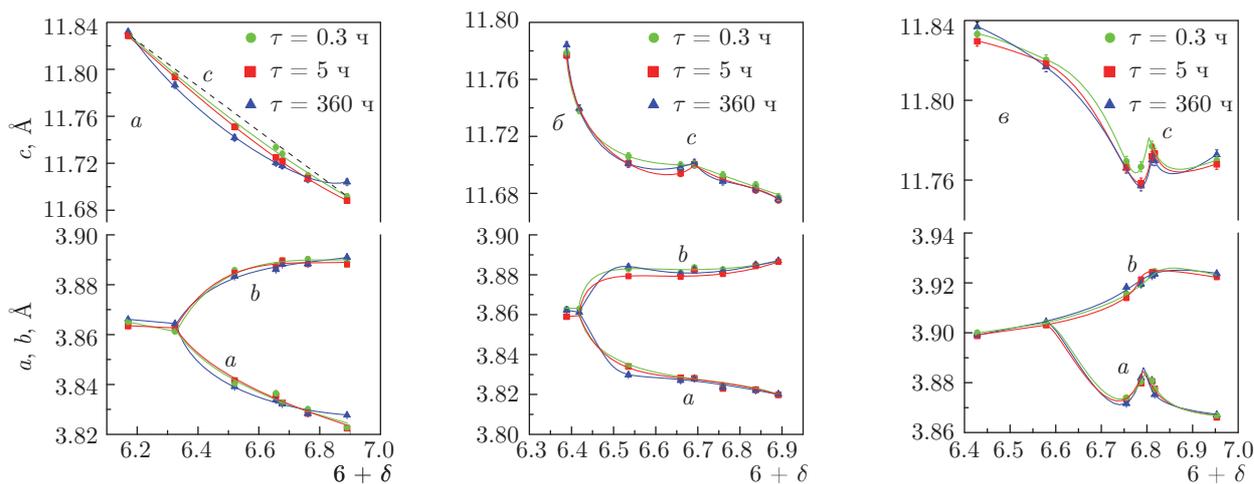


Рис. 1. Экспериментальные зависимости параметров решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  от кислородного содержания и времени  $\tau$ , прошедшего после закалки от температур окислительного отжига, для образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (а),  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (б) и  $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (в)

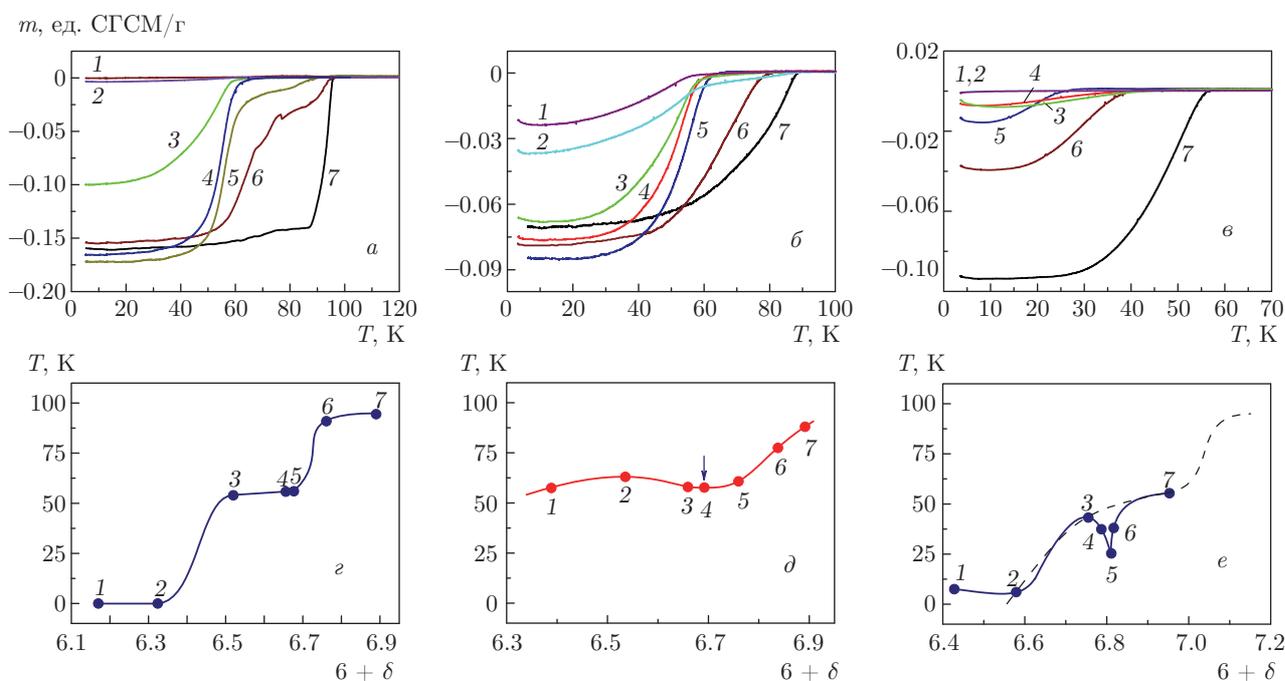


Рис. 2. На графиках а-в представлены температурные зависимости намагниченности. На графиках г-е — найденные по кривым намагниченности значения  $T_c^{onset}$  (начало сверхпроводящего перехода) в зависимости от содержания кислорода. Исследовались образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (а,г),  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (б,д) и  $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (в,е). Стрелкой отмечено локальное падение  $T_c$  в окрестности  $\delta = 0.7$  для образца  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

ляют собой фрагменты ступенчатых зависимостей, что особенно четко проявляется в случае купрата  $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (см. экспериментальную кривую и экстраполирующую штриховую линию на рис. 2е). Зависимости  $T_c(\delta)$ , полученные в работах других ав-

торов для незамещенных соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [14] и  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [15], являются подобными кривой на рис. 2г и штриховой кривой на рис. 2е. Таким образом, гетеровалентные замещения в этих купратных соединениях приводят к смещению зависимо-

стей  $T_c(\delta)$  в сторону более высоких  $\delta$  в случае замещения Y на Ca и в противоположную сторону в случае замещения Ba на Nd.

На рис. 2 также видно, что в окрестности составов  $(6 + \delta)$  равных 6.7 для  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  и 6.8 для  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$  наблюдается локальное понижение критической температуры. Данная область значений  $\delta$  совпадает с соответствующей областью локального возрастания параметра решетки  $c$  (а для неодимового состава, кроме того, параметра  $a$ ).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемое локальное понижение критической температуры, происходящее у замещенных купратов при некоторых значениях  $\delta$ , весьма похоже на подавление  $T_c$  в некоторых ВТСП-купратах [7–9] при достижении в них концентрации свободных носителей заряда  $1/8$  (например, в  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  наблюдается локальное падение  $T_c$  на 20 К при  $x = 0.21$  [7]). При данной средней концентрации заряда возникают так называемые зарядовые страйпы — статическое упорядочение зарядов в виде чередующихся областей с повышенной и пониженной плотностями заряда. При этом интегральная  $T_c$  материала задается участками с худшими сверхпроводящими характеристиками (с пониженной плотностью заряда). Хотя в соединениях  $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  локального падения  $T_c$  при каких-либо значениях  $\delta$  до сих пор не наблюдалось, считается [16], что эти соединения термодинамически «близки» к состоянию со статическими зарядовыми страйпами. По крайней мере, в них были обнаружены динамические страйповые корреляции, которые могли бы стать статическими при наличии достаточно эффективных пиннинг-центров [9, 17]. По нашему мнению, при гетеровалентном замещении в  $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  в позициях, примыкающих к плоскости  $CuO_2$ , возникающая зарядовая неоднородность транслируется на данную плоскость и инициирует появление зарядовых страйпов при определенном значении  $\delta$ .

Рассмотрим подробнее зависимости параметра  $c$  от  $\delta$ , полученные для незамещенного купрата  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  (см. рис. 1а). В этом случае наблюдается вполне очевидная закономерность: степень нелинейности полученных кривых возрастает с увеличением времени, прошедшего после закалки образцов. На рис. 3 символами представлена выделенная нелинейная часть экспериментальных зави-

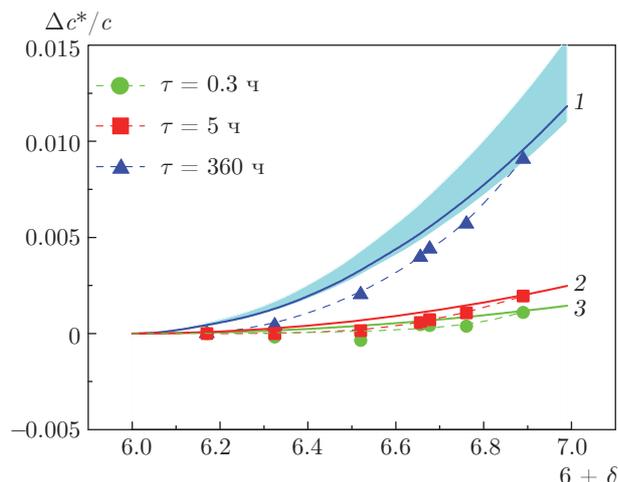


Рис. 3. Выделенная нелинейная часть экспериментальных зависимостей  $c(\delta)$  для  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Точки и соединяющие их штриховые линии — приведенные экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по уравнениям (2) и (3). Тонированием показан интервал неопределенности для рассчитанной кривой  $\tau = 360$  ч

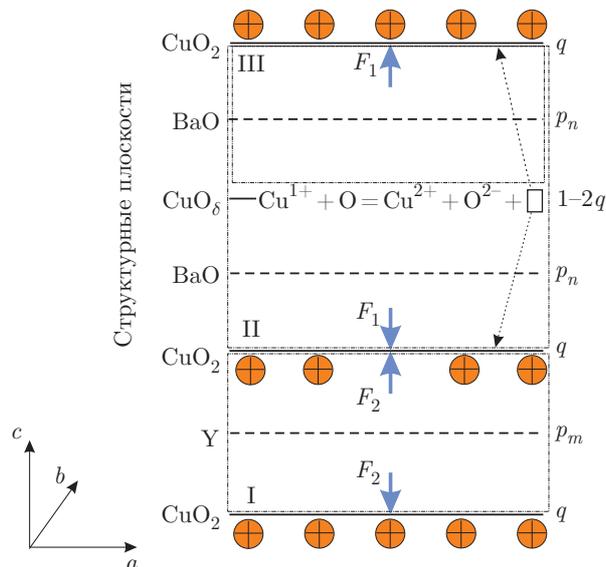


Рис. 4. Электростатические силы  $F_1, F_2$ , действующие на структурные  $CuO_2$ -плоскости в пределах элементарной ячейки  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Справа от всех структурных плоскостей приведена величина локализованного на них заряда. Приведена реакция, в результате которой образуются дырки в плоскости  $CuO_\delta$

симостей  $c(\delta)$  для состава  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Наше основное предположение состоит в том, что зависимости, представленные на рис. 3, являются отражением процесса переноса дырочного заряда из структурной плоскости  $CuO_\delta$  в  $CuO_2$ , происходящего как при насыщении  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  кислородом, так и во

время его «старения». Чтобы доказать это, рассчитаем нелинейную часть  $\Delta c^*/c$  зависимостей  $c(\delta)$ , используя уравнение электростатики для взаимодействующих заряженных плоскостей, рис. 4. Так, силы (отнесенные к единице площади), возникающие в результате переноса заряда между структурными плоскостями  $\text{CuO}_\delta$  и  $\text{CuO}_2$ , в общем виде можно представить следующим образом:

$$F_1 = \sum_n B_n \frac{(q \cdot p_n) \bar{e}^2}{2\epsilon_0 \epsilon^n \sigma^2} + \frac{\bar{e}^2}{2\epsilon_0 \sigma^2} \left[ \frac{(1-2q)q}{\epsilon^{\text{III}}} + \frac{q^2}{\epsilon^{\text{II}}} \right], \quad (1a)$$

$$F_2 = \sum_m B_m \frac{(q \cdot p_m) \bar{e}^2}{2\epsilon_0 \epsilon^m \sigma^2} + \frac{q^2 \bar{e}^2}{2\epsilon_0 \epsilon^{\text{I}} \sigma^2}, \quad (1b)$$

где  $p_n$  и  $p_m$  — удельный заряд, который, возможно, существует в структурных плоскостях, отличных от  $\text{CuO}_\delta$  и  $\text{CuO}_2$  (здесь проводится суммирование эффектов от этих плоскостей, оказываемых на плоскость  $\text{CuO}_2$ );  $\epsilon_0$  — проницаемость вакуума;  $\epsilon^n$ ,  $\epsilon^m$  — диэлектрическая проницаемость вещества, заключенного между двумя рассматриваемыми структурными плоскостями. На рис. 4 три типа пространственных участка между  $\text{CuO}_\delta$  и двумя плоскостями  $\text{CuO}_2$  для наглядности заключены в контуры, обозначенные как I, II и III. Этим участкам соответствуют проницаемости  $\epsilon^{\text{I}}$ ,  $\epsilon^{\text{II}}$  и  $\epsilon^{\text{III}}$ ;  $\sigma$  — элементарная площадка на базисной структурной плоскости ( $\sigma = ab$ ), к которой относятся удельные заряды  $q$ ,  $p_n$  и  $p_m$ . Заряд  $q$  связан с концентрацией кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  уравнением  $q \approx 0.187\delta$  [6], которое получено при использовании метода СВС. Квадратичный член в уравнениях (1a) и (1b) описывает непосредственное взаимодействие между собой структурных плоскостей  $\text{CuO}_\delta$  и  $\text{CuO}_2$ , происходящее в результате процесса переноса заряда, а линейные члены уравнения — взаимодействия этих плоскостей со всеми другими структурными элементами элементарной ячейки, содержащими отличный от нуля, но не зависящий от  $\delta$  электрический заряд (к примеру, какие-то структурные плоскости должны в сумме иметь удельный заряд, равный  $-1$ , чтобы скомпенсировать заряд  $+1$  в  $\text{CuO}_\delta$ , см. рис. 4). Для целей, преследуемых в настоящей работе, мы будем рассматривать только нелинейные члены в уравнениях (1a) и (1b):

$$F'_1 = \frac{q^2 \bar{e}^2}{2\epsilon_0 \epsilon^{\text{II}} \sigma^2} - \frac{2q^2 \bar{e}^2}{2\epsilon_0 \sigma^2 \epsilon^{\text{III}}}, \quad (2a)$$

$$F'_2 = \frac{q^2 \bar{e}^2}{2\epsilon_0 \epsilon^{\text{I}} \sigma^2}. \quad (2b)$$

Относительное изменение параметра решетки  $c$ , вызванное электростатическим взаимодействием структурных плоскостей, будет равно

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{2F'_1/3 + F'_2/3}{\epsilon_{33}}, \quad (3)$$

где  $\epsilon_{33}$  — модуль упругости решетки вдоль направления  $c$ . При подстановке значений  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  Кл/(н·м<sup>2</sup>),  $\epsilon^{\text{I}} = \epsilon^{\text{II}} = 1^{\text{I}}$ ,  $\epsilon^{\text{III}} = 4^{\text{II}}$ ,  $\sigma^2 = 1.5 \cdot 10^{-38}$  м<sup>4</sup>,  $\epsilon_{33} = 186$  ГПа<sup>3</sup>) [19],  $q = 0.187\delta$  в уравнения (2) и (3) мы получим расчетную зависимость  $\Delta c/c$ , которая хорошо описывает соответствующую экспериментальную для случая  $\tau = 360$  ч (см. кривую 1 на рис. 3). Интервал погрешностей для полученной кривой  $\Delta c/c$ , связанный с неопределенностью значения  $\epsilon^{\text{III}}$  и возможным различием в модулях упругости структурных блоков I и II (см. рис. 4), выделен на рис. 3 тонированием. Хорошее количественное согласование расчетной кривой с экспериментальными данными дает нам основание считать, что наше основное предположение является верным. Тогда экспериментальные зависимости на рис. 3, полученные при  $\tau = 0.3$  ч и  $\tau = 5$  ч, отражают ситуацию, когда перенос заряда из плоскости  $\text{CuO}_\delta$  в плоскость  $\text{CuO}_2$  полностью не реализовался. Эти зависимости описываются приведенными выше уравнениями, в которых заряд  $q$  имеет множитель 0.32 и 0.48 соответственно для  $\tau = 0.3$  ч и  $\tau = 5$  ч (кривые 3 и 2 на рис. 3).

1) Данное значение, принятое для  $\epsilon^{\text{I}}$  и  $\epsilon^{\text{II}}$ , объясняется тем, что внутри замкнутых контуров I, II, отмеченных на рис. 4 штрихпунктирной линией, напряженность электрического поля, вызванного зарядами в плоскостях  $\text{CuO}_2$ , согласно законам электростатики, равна нулю. Следовательно, и реакции вещества на появление в  $\text{CuO}_2$  зарядов быть не должно.

2) С другой стороны, между плоскостями  $\text{CuO}_2$  и  $\text{CuO}_\delta$  (внутри контура III) расположены «ионные» слои  $\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$ , которые легко поляризуются под действием поля от этих плоскостей [18]. Тогда параметр  $\epsilon^{\text{III}}$  можно оценить величиной диэлектрической проницаемости, характерной для ионных соединений:  $\epsilon = 4-10$ . Следует отметить, что параметр  $\epsilon$  в указанном диапазоне слабо влияет на результирующее значение  $\Delta c/c$ . Расчет показал, что при увеличении  $\epsilon$  между указанными границами диапазона  $\Delta c/c$  возрастает всего на 30%.

3) Согласно данным [20, 21], есть основания предполагать, что структурный блок, заключенный в контуре II (см. рис. 4), тверже блока в контуре I (далее — структурные блоки II и I). Учсть это различие, не имея конкретных данных, нам не представляется возможным. В месте с тем, если рассмотреть предельный случай и модуль упругости блока I принять за  $\infty$  (тогда модуль упругости блока II должен стать равным  $2/3$  от интегрального значения  $\epsilon_{33}$ , определяемого экспериментально), то нетрудно показать, что искомая величина  $\Delta c/c$  уменьшится всего на 7%.

Таким образом, мы нашли, что нелинейность зависимостей  $c(\delta)$  для купрата  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  напрямую связана с концентрацией свободных носителей заряда (в данном случае дырок) в его структурных плоскостях  $CuO_2$  и выделенная нелинейная часть этих зависимостей пропорциональна квадрату концентрации заряда. Основываясь на данном тезисе, попробуем провести анализ зависимостей  $c(\delta)$ , полученных для замещенных купратов  $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  (см. рис. 1б,в). По некоторым причинам, которые мы пока не готовы обсуждать, уже сразу после закалки они являются существенно нелинейными. Эта изначальная нелинейность может быть не связана с накопленным на  $CuO_2$ -плоскостях зарядом. Вместе с тем далее мы покажем, что из таких зависимостей тоже можно получить полезную информацию. В данном случае мы будем анализировать не сами зависимости, а изменения, происходящие с ними со временем после закалки. Нелинейную часть, таким образом, мы будем вычленять из полученных дифференциальных зависимостей  $\Delta c/c$ , предполагая, что именно эта нелинейность связана с электростатическим взаимодействием  $CuO_2$ -плоскостей.

На рис. 5 представлены дифференциальные зависимости  $\Delta c/c$ , полученные вычитанием кривой  $c(\delta)|_{\tau=0.3}$  из аналогичных кривых, отвечающих  $\tau = 5$  ч и  $\tau = 360$  ч, и делением на параметр  $c$ . На рис. 6 приведены выделенные нелинейные части ( $\Delta c^*/c$ ) этих дифференциальных зависимостей. Рассмотрим в рамках настоящей работы эти нелинейные части без количественного анализа, чисто качественно. Для купрата  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  наблюдается постепенное увеличение степени нелинейности кривой  $\Delta c^*/c(\delta)$  во времени (см. рис. 6а), что не отличается от поведения незамещенного иттрий-бариевого купрата. Поскольку гетеровалентное замещение в  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  предполагает допирование его  $CuO_2$ -плоскостей электронными дырками без перераспределения заряда между плоскостями (т. е. плоскости  $CuO_2$  при таком допировании не оказываются положительно заряженными) и других отличий от электронной структуры  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  здесь нет [6, 22], наблюдаемое по рис. 6а изменение  $\Delta c^*/c(\delta)$  с течением времени и должно быть таким же, как у незамещенного  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Вместе с тем зависимость  $\Delta c^*/c(\delta)$ , полученная для  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ , изменяется со временем совершенно иным образом (см. рис. 6б). На начальном этапе изгиб  $\Delta c^*/c(\delta)$  происходит в сторону отрицательных значений  $\Delta c^*/c$  и лишь затем зависимость  $\Delta c^*/c(\delta)$  приобретает обычную положительную динамику. Такое поведение вполне логично вы-

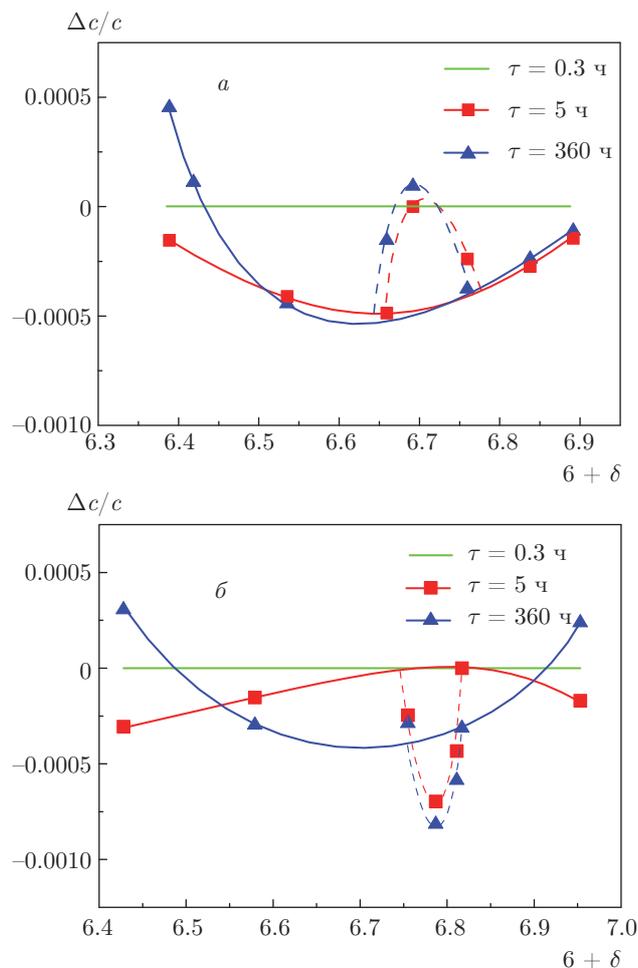


Рис. 5. Относительные изменения параметра ячейки  $c$ , соответствующие времени старения 5 ч и 360 ч, полученные из зависимостей  $c(\delta)$  для соединений  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$  (а) и  $Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{6+\delta}$  (б). Величины получены вычитанием экспериментальных данных, измеренных для времени выдержки  $\tau = 0.3$  ч

текает из предположения, что при замещении  $Ba^{2+}$  на  $Nd^{3+}$ ,  $CuO_2$ -плоскости допируются электронами с перераспределением заряда между плоскостями  $BaO$  и  $CuO_2$  (см. рис. 4). Это предполагает изначальное отталкивающее взаимодействие структурных  $CuO_2$ -плоскостей — уже за счет локализованного на них отрицательного заряда. Однако по мере поступления в эти плоскости электронных дырок суммарный заряд на этих плоскостях по модулю с течением времени сначала уменьшается и лишь затем после рекомбинации всех электронов с электронными дырками начинает возрастать.

Проблема, однако, в том, что существует устойчивое эмпирическое правило, связанное со смесью типа носителей заряда в электронной системе

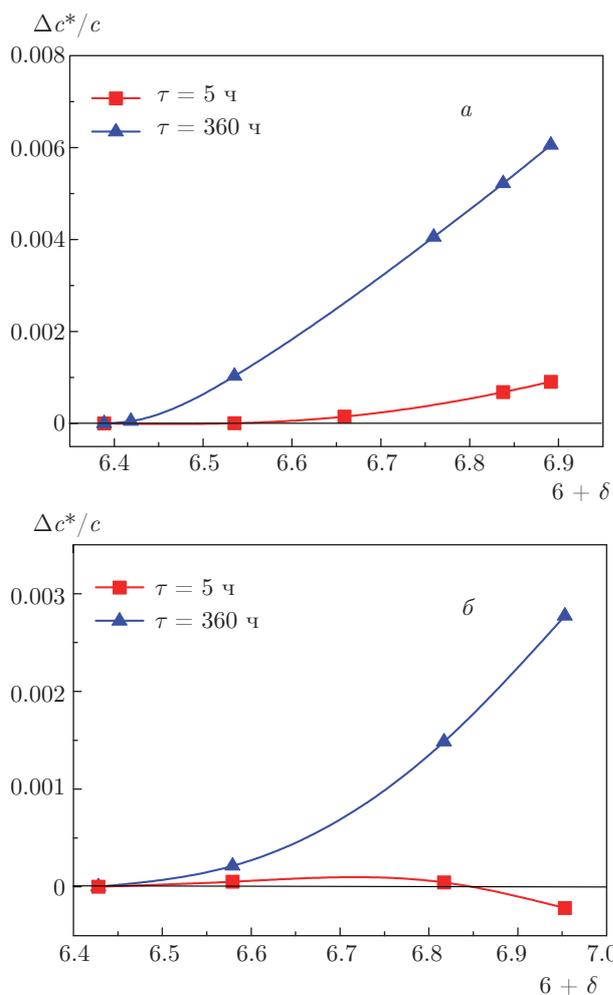


Рис. 6. Выделенные нелинейные части зависимостей  $\Delta c/c(\delta)$  для  $\tau = 5$  ч и  $\tau = 360$  ч, полученные для соединений  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$  (а) и  $Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{6+\delta}$  (б)

ме слоистых купратов: такая смена не может произойти без существенной перестройки кристаллической решетки [23]. Это правило основано на безуспешных попытках синтезировать слоистый купрат (в котором содержатся слои  $CuO_2$ ) с проводимостью  $n$ -типа. С учетом этих данных общепринятой является позиция, что при замещении Ва неодимом лишний электрон не допирует  $CuO_2$ -плоскости, а образует связь с дополнительно поступившим извне кислородом, локализованным в плоскостях  $CuO_\delta$ . Действительно, равновесное количество кислорода в  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ , по разным данным, превышает аналогичный показатель для  $NdBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Вместе с тем, недавно было обнаружено исключение из указанного выше правила: в  $Y_{0.38}La_{0.62}(Ba_{0.87}La_{0.13})Cu_3O_y$  при насыщении твердого раствора кислородом была обнаружена смена

типа проводимости от  $n$  к  $p$  без заметного изменения кристаллической структуры [24]. Данный твердый раствор является близким аналогом нашему замещенному неодимовому купрату. Согласно приведенному выше качественному анализу, в купрате  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$  гетеровалентное замещение, по крайней мере, частично приводит к допированию системы электронами, а затем, по мере насыщения купрата кислородом, происходит «плавная» смена типа носителей заряда. Таким образом, это соединение, по-видимому, является еще одним исключением из эмпирического правила, предложенного авторами [23].

Далее, обратим внимание на то, что на экспериментальных кривых  $\Delta c/c^*(\delta)$  на рис. 3 нет никаких особенностей (изломов) в точках  $\delta$ , отвечающих характерным для  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  структурным переходам: тетра→орто-II ( $\delta = 0.32$ ); орто-II→орто-III ( $\delta = 0.63$ ); орто-III→орто-I ( $\delta = 0.77$ ) и т. д. [25–27]. Это означает, что кислородные упорядочения, происходящие в данном соединении, не оказывают влияния на концентрацию заряда в  $CuO_2$ . Следовательно, предположение авторов [1–3] о том, что эффект старения в  $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  связан с протекающим при комнатной температуре кислородным упорядочением, по-видимому, неверно. По нашему мнению, старение этих купратных сверхпроводников связано с кинетическими затруднениями для процесса переноса заряда из  $CuO_\delta$ -плоскостей в плоскости  $CuO_2$ , который происходит по довольно длинной цепочке:  $O_{CuO_\delta} \rightarrow Cu_{CuO_\delta} \rightarrow O_{ap} \rightarrow Cu_{CuO_2} \rightarrow O_{CuO_2}$  (где  $O_{ap}$  — апикальный кислород, соединяющий плоскости  $CuO_\delta$  и  $CuO_2$ ).

Вместе с тем наша модель не исключает возможной зависимости от кислородных упорядочений в  $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  для критической температуры  $T_c$ . Однако эта зависимость может быть объяснена уже с других позиций, например, напряжениями, возникающими непосредственно в  $CuO_2$ -плоскостях [28, 29].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящего исследования были получены следующие результаты:

- гетеровалентное замещение катионов вблизи структурного слоя  $CuO_2$  на уровне 20 % влечет за собой проявление эффекта, подобного «аномалии 1/8», представляющей собой провал на зависимости  $T_c(\delta)$  вблизи концентрации  $q = 1/8$ ;
- найден новый способ определения концентрации заряда в структурных  $CuO_2$ -плоскостях

купратов  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  на основе анализа зависимостей  $c(\delta)$ .

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием по контракту № 0396-2015-0075. Эксперимент выполнен с использованием оборудования ЦКП «Урал-М» в ИМЕТ УрО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot et al., *Phys. C* **167**, 571 (1990).
2. J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold et al., *Phys. Rev. B* **48**, 9684 (1993).
3. A. Knizhnik, G. M. Reisner, O. Shafir et al., *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 448 (2004).
4. R. McCormack, D. de Fontaine, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **45**, 12976 (1992).
5. J. L. Tallon, *Phys. C* **176**, 547 (1991).
6. J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
7. A. R. Moodenbaugh, Youwen Xu, and M. Suenaga, *Phys. Rev. B* **38**, 4596 (1988).
8. K. Kawamura, Y. Kobayashi, C. Kobashi et al., *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 2037 (2017).
9. Y. Koike, M. Akoshima, M. Aoyama et al., *Phys. C* **357–360**, 82 (2001).
10. A. V. Fetisov, G. A. Kozhina, S. Kh. Estemirova et al., *Phys. C* **515**, 54 (2015).
11. A. V. Fetisov and S. Kh. Estemirova, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 203 (2018).
12. E. D. Specht, C. J. Sparks, A. G. Dhere et al., *Phys. Rev. B* **37**, 7426 (1988).
13. T. B. Lindemer, E. D. Specht, P. M. Martin et al., *Phys. C* **255**, 65 (1995).
14. R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe et al., *Phys. C* **156**, 523 (1988).
15. B. W. Veal, J. Jr. Faber, R. L. Hitterman et al., *Phys. Rev. B* **41**, 4173 (1990).
16. S. Sanna, P. Manca, S. Agrestini et al., *Int. J. Mod. Phys. B* **14**, 3668 (2000).
17. M. Arai, T. Nishijima, Y. Endoh et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 608 (1999).
18. С. Ш. Шильштейн, А. С. Иванов, *ФТТ* **37**, 3268 (1995).
19. M. Lei, J. L. Sarrao, W. M. Visscher et al., *Phys. Rev. B* **47**, 6154 (1993).
20. H. Zhang, *Phys. C* **364–365**, 151 (2001).
21. R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat et al., *Phys. C* **165**, 419 (1990).
22. E. F. Talantsev, N. M. Strickland, S. C. Wimbush et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 242601 (2014).
23. Y. Tokura and T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, P. 1, 2388 (1990).
24. K. Segawa and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **74**, 100508 (2006).
25. R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, *Phys. C* **336**, 57 (2000).
26. G. Calestani, P. Manca, S. Sanna et al., *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 1073 (1999).
27. M. V. Zimmermann, J. R. Schneider, T. Frello et al., *Phys. Rev. B* **68**, 104515 (2003).
28. S. Agrestini, N. L. Saini, G. Bianconi, and A. Bianconi, *J. Phys. A: Math. Gen.* **36**, 9133 (2003).
29. A. Bianconi, G. Bianconi, S. Caprara et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10655 (2000).