Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 40, 7–24 (2024)
Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 40, 7–24 (2024)
DOI: 10.26565/2222-5617-2024-40 ISSN 2222-5617 (Print)

Original article
In print article
https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-40-01
UDC: 53.04, 53.01/.09, 539.374+669.715, 548.4
PACS numbers: 74.72.-h, 62.20.de, 25.75.N

СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ І ДИФУЗІЯ ЛАБІЛЬНОЇ КОМПОНЕНТИ В НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ КУПРАТАХ $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) І СУПУТНІХ ОКСИДАХ (огляд)

Л. О. Пащенко, О. Л. Чикіна, Р. В. Вовк

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
E-mail: liubov.pashchenko@karazin.ua

Надійшла до редакції 05 квітня 2024 р. Переглянуто 21 травня 2024 р.
Прийнято до друку 25 травня 2024 р.

У роботі досліджено вплив відпалювання при кімнатній температурі на електроопір у базовій ab-площині ρ(T) монокристалів $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) з нестачею кисню. Встановлено, що зниження вмісту кисню в матеріалі викликає фазову сегрегацію, що супроводжується дифузією лабільної компоненти та структурною релаксацією в об'ємі зразків, що підтверджує ключову роль кисневого дефіциту у визначенні структурних та електрофізичних властивостей цих матеріалів.

Відпалювання монокристалів $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при кімнатній температурі за умов різного дефіциту кисню приводить до розширення інтервалу лінійної залежності ρ(T) і звуження температурної ділянки, де реалізується псевдощілинний (ПЩ) режим. Це підкреслює важливість кисневої концентрації у формуванні електронної структури матеріалу. Надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності в широкому інтервалі температур, що свідчить про наявність нелінійних ефектів. Температурна залежність псевдощілини добре описується в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК, що підтверджує існування переходу між двома режимами поведінки в матеріалі.

Заміна ітрію на гольмій (Re = Ho) впливає на розподіл заряду в CuO-площинах, що приводить до розупорядкування в кисневій підсистемі. Це викликає зміни в електронній структурі, які проявляються зміщенням температурних ділянок, що відповідають переходам виду метал-діелектрик та реалізації псевдощілинної аномалії. Таким чином, результати дослідження демонструють, що контроль кисневого вмісту та хімічного складу монокристалів $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ є ефективним інструментом для управління їх електрофізичними властивостями.

Отримані значення короткодіючих міжатомних потенціалів також можуть бути використані для систематичного дослідження комплексної поведінки та хімії дефектів у цих матеріалах на атомному рівні. Використання техніки моделювання взаємодії кристалічної ґратки, так званої «atomic scale techniques», дозволяє не тільки успішно визначати емпіричні шляхи поліпшення фізико-технічних параметрів різних рідкісноземельних оксидів (РЗО), але і перевіряти адекватність численних теоретичних досліджень, що проводяться останнім часом.

***Ключові слова**: монокристали $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, відпалювання, структурна релаксація, лабільний кисень, псевдощілинна аномалія, перехід метал-діелектрик, супутні оксиди.*

Як цитувати: *Л. О. Пащенко, О. Л. Чикіна, Р. В. Вовк. Структурна релаксація і дифузія лабільної компоненти в нестехіометричних купратах $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) і супутніх оксидах (огляд).* Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 40, 2024, 7–24. https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-40- 01

In cites: *L. O. Pashchenko, O. L. Chykina, R. V. Vovk. Structural relaxation and diffusion of the labile component in non-stochiometrical cuprates $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) and associated oxides (Overview).* Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 40, 2024, 7–24. https://doi.org/10.26565/2222-5617- 2023-40-01 (in Ukrainian).

© Л. О. Пащенко, О. Л. Чикіна, Р. В. Вовк (2024)

Open Access. This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

ВСТУП

В останні роки однією з домінуючих версій виникнення ПЩ-аномалії у високотемпературних надпровідниках (ВТНП) є, так звана, кластерна модель [1, 2, 3]. Так, наприклад, у недавній теоретичній роботі [1] було встановлено, що критична температура T_c і температура відкриття псевдощілини T* у сполуці $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ однозначним чином пов'язані з розмірами надпровідних кластерів, утворених іонами кисню, що формують негативні U-центри (NUC), відповідальні за генерацію носіїв у сполуках. При цьому стверджується, що спостережувана в різних експериментах псевдощілина є ні чим іншим, як тією ж надпровідною щілиною, але виникає при $T > T_c$ в результаті великих флуктуацій числа частинок між парним рівнем NUC і кисневої зоною [1]. При цьому передбачається, що при зменшенні рівня допування киснем середній розмір кластерів зменшується і відносні флуктуації заселеності NUC в цих кластерах наростають, що, в свою чергу, повинно викликати зростання T* і зниження T_c [1]. У роботі [2] в рамках домішкового механізму високотемпературної надпровідності в припущенні, що в області, прилеглій до надпровідної фази з боку допінгу, менше оптимального (псевдощілинної області), існують кінцеві надпровідні кластери, а межа надпровідної фази відповідає порогу існування нескінченного надпровідного кластера, була отримана верхня межа псевдощілинного стану як функція допінгу. У роботі Абрикосова [3] зроблено спробу пояснити псевдощілинний стан на основі теорії перколяції в припущенні, що довжина когерентності пропорційна T* – T. Серед експериментальних робіт, присвячених цьому питанню, слід відзначити експерименти, в яких кластери в ВТНП спостерігалися за допомогою скануючої тунельної спектроскопії [4, 5], а також роботи [6–9], присвячені дослідженням процесів кисневого упорядкування. Однак, незважаючи на значний накопичений літературний матеріал, досі не до кінця ясними залишаються як сама природа структурних кластерних аномалій, так і механізми їх формування у ВТНП.

Найбільш перспективними для дослідження в цьому питанні є сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Це обумовлено низкою причин: цей надпровідник має високу критичну температуру і найкращу токонесучу здатність в сильних магнітних полях; можна відносно легко отримати однофазні керамічні та литі зразки; їх фізичні властивості, у тому числі і надпровідні, можна легко змінити, варіюючи кисневий індекс δ [10] або легуванням; є можливість отримувати високоякісні монокристали відносно великих розмірів. Остання обставина має вирішальне значення для фундаментальних досліджень.

Сукупність досліджень різних фізичних властивостей сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [10–14], показує наявність в них нерівноважного стану при досить значній мірі дефіциту кисню, що може бути індуковано за допомогою докладання високого тиску [11–14] або стрибкоподібної зміни температури [10] і супроводжується процесами структурної релаксації. Це, в свою чергу, повинно відображатися на низці фізичних властивостей надпровідника, у тому числі електропровідності.

Наскільки нам відомо, до теперішнього часу в літературі практично відсутні дані про експериментальні дослідження впливу перерозподілу лабільного кисню в нерівноважному стані (при фіксованій концентрації кисню у зразку) на ПЩ-аномалію в системі 1-2-3 при заміні ітрію на інші рідкоземельні елементи. Враховуючи вищесказане, у цьому розділі було проведено дослідження впливу перерозподілу лабільного кисню на критичну температуру і псевдощілину в монокристалах $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) сильно недодопованного складу.

У підрозділі 1 наведено літературні дані про характер перерозподілу лабільної компоненти, індукованого зовнішнім впливом. У підрозділі 2 викладаються оригінальні авторські результати дослідження особливостей релаксації поздовжнього електроопору сильно недодопованних киснем монокристалів $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) у процесі їх відпалу при кімнатних температурах. У підрозділі 3 розглядається атомістичне моделювання дифузії Li^+ в Y_2O_3 і супутніх оксидах.

1. Перерозподіл лабільного кисню і еволюція резистивних характеристик монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ у процесі їх термообробки при низьких температурах

Дослідження надпровідних [1–7] і оптичних [8– 9] властивостей загартованих від високих температур монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з дефіцитом кисню $\delta \approx 0.5$–0.6 показали, що ці властивості залежать не тільки від величини кисневого індексу, а й від часу їх відпалу при кімнатній температурі. Так, наприклад, відпал при кімнатних температурах призводить до збільшення критичної температури T_c, яке, залежно від величини кисневого індексу, може досягати значення $\Delta T_c \approx 15$ K [6–7].

Оптичні дослідження показують [8–9], що в процесі відпалу при кімнатній температурі спостерігається збільшення відбивної здатності монокристалів, яке автори пояснювали зростанням концентрації носіїв струму.

Нейтронографічні дослідження [5] керамічних зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, загартованих від температури 773 К, свідчать про зміну параметрів ґратки у процесі відпалу зразків при кімнатній температурі: всі

параметри кристалічної ґратки зменшуються (рис. 1), а ступінь орторомбічності (*a*-*b*) – збільшується (рис. 2). При цьому, однак, не спостерігається істотної зміни коефіцієнта заповнення кисневих позицій у Cu-O площині уздовж осей a і b. Основні зміни критичної температури (рис. 2), параметрів кристалічної ґратки (рис. 1) та відбивної здатності у процесі відпалу спостерігаються на початковій стадії відпалу: приблизно 85% від загальної величини зміни цих характеристик реалізується протягом першої доби.

Вплив відпалу при кімнатних температурах на критичну температуру, концентрацію носіїв струму та на зміну параметрів решітки кисневодефіцитних зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ інтерпретується упорядкуванням атомів кисню у площині Cu-O без зміни вмісту кисню у зразку. При цьому виникає три питання: (1) чим обумовлено збільшення критичної температури (упорядкуванням кисню або зміною параметрів кристалічної решітки); (2) в області яких значень δ реалізується упорядкування; і (3) який характер упорядкування та який характерний масштаб цього впорядкування.

Відомо, що саме аномально велике збільшення критичної температури надпровідника LaBaCuO при впливі гідростатичного тиску P, $dT_c/dP = 0.64$ К/кбар [15], стимулювало пошук нових надпровідників, у яких шари Cu-O зближені за рахунок "внутрішнього тиску", обумовленого малим радіусом іонів, які розділяють ці шари. У надпровіднику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ барична похідна критичної температури не постійна і залежить від індексу δ. При цьому величина похідної максимальна при $\delta \approx 0.4–0.5$ і становить (0.1÷1) К/кбар [16–18]. Тому незначне зменшення параметрів ґратки у процесі низькотемпературного відпалу може призвести до істотного збільшення критичної температури. З іншого боку, автори роботи [6] пов'язують збільшення T_c саме зі зміною локального оточення атомів міді у площинах Cu-O, яке призводить до перерозподілу заряду в цих площинах.

Дослідження впливу кисневого індексу на збільшення критичної температури у процесі низькотемпературного відпалу [7] показало, що величина ΔT_c зменшується зі зменшенням δ, а при $\delta \approx 0.2$ ніяких змін величини T_c у процесі відпалу не спостерігалось. Необхідно однак зазначити, що величина T_c не чутлива до зміни кисневого індексу при $\delta \leq 0.2$ [6], і, тому, питання про можливість перерозподілу кисню у зазначеному інтервалі зміни δ вимагає додаткових досліджень.

Структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $\delta \approx 0$ характеризується наявністю Cu-O ланцюжків, тобто кисневі позиції O (1) повністю заповнені, а позиції O (5) вакантні. При дефіциті кисню $\delta \approx 0.5$ структура характеризується послідовним чергуванням ланцюжків, у яких кисневі позиції O (1) повністю заповнені, і ланцюжків, у яких позиції O (1) вакантні.

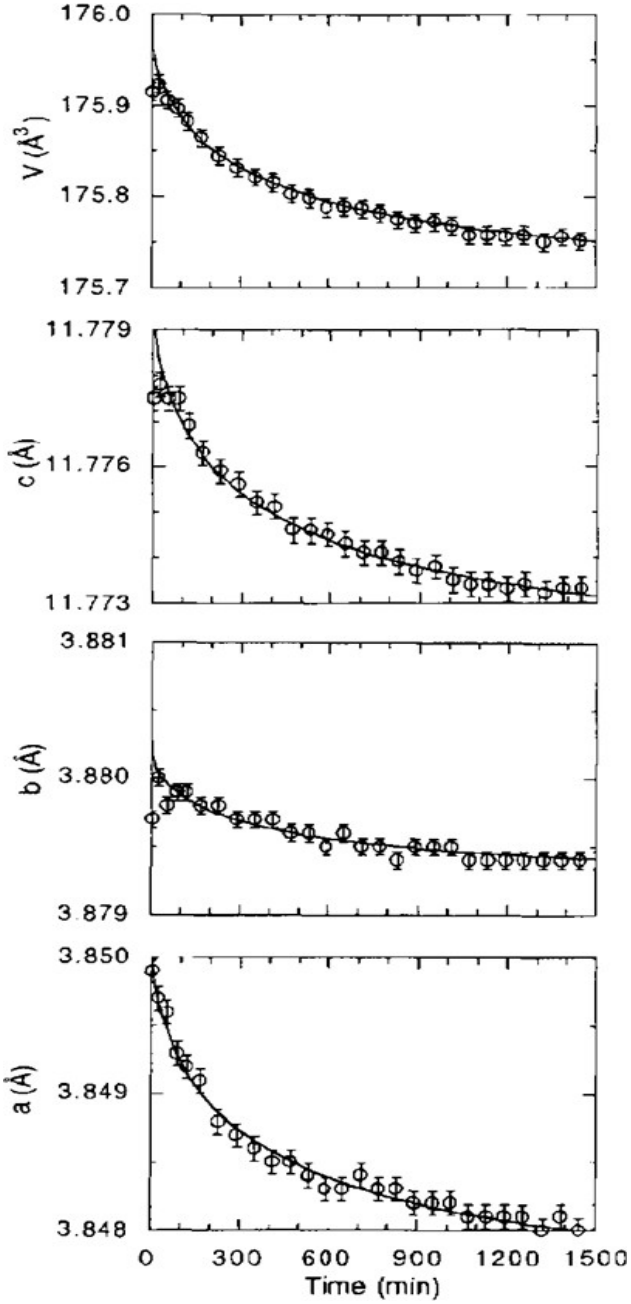

Рис. 1. Залежність об'єму та параметрів елементарної комірки від часу відпалу при кімнатній температурі для загартованого зразка $YBa_2Cu_3O_{6.41}$.

Fig. 1. Dependence of the unit cell volume and parameters on the annealing time at room temperature for the hardened sample $YBa_2Cu_3O_{6.41}$.

Реалізація впорядкованих структур такого типу можлива при стехіометричному співвідношенні концентрацій кисню і вакансій [19–20], яке в наведених прикладах дорівнює 1:0 і 1:1. Експериментальні дослідження різних фізичних властивостей зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з дефіцитом кисню

$\delta \approx 0.4$ дозволили авторам роботи [21] обгрунтувати уявлення про надпровідний кластер, структура якого близька до впорядкованої при співвідношеннях концентрацій кисню і вакансій рівних 5:1, 4:1, 3:1 і 2:1. Наприклад, вважається, що при співвідношенні 5:1 на кожному шостому ланцюжку кисневі позиції O (1) вакантні, а в інших ланцюжках вони зайняті.

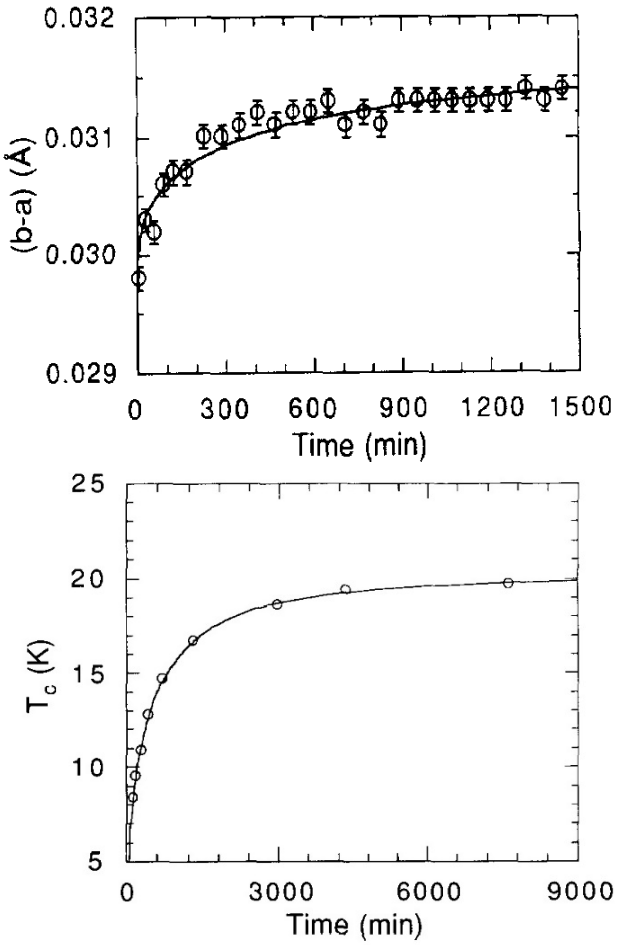

Рис. 2. Залежність різниці (b-a) і критичної температури T_c від часу відпалу при кімнатній температурі для загартованого зразка $YBa_2Cu_3O_{6.41}$. Критичну температуру визначали по початку прояву діамагнітного відгуку.

Fig. 2. Dependence of the difference (b-a) and the critical temperature Tc on the annealing time at room temperature for the hardened sample $YBa_2Cu_3O_{6.41}$. The critical temperature was determined by the onset of the diamagnetic response.

При нестехіометричному співвідношенні концентрацій кисню і вакансій можливе або розупорядкування в системі кисень-вакансія, або виникнення суміші впорядкованих фаз-кластерів. Це питання залишається відкритим.

Результати робіт [8] вказують на існування впорядкованого стану при кімнатній температурі. Однак масштаб упорядкування, отриманий з нейтронографічних досліджень (≈ 30 Å), на порядок величини менше значення 300 Å, отриманого з оптичних досліджень [9] (див. рис. 3). Слід також відзначити можливість зміни стану кисневої підсистеми при низькотемпературному загартуванні від температур $T_a = 100 \div 300$ K. Дослідження впливу гартування на електроопір і критичну температуру зразків з $T_c \approx 91$ K [22] свідчить про збільшення T_c і зменшення питомого електроопору ρ в площині (a,b). Величина зміни T_c і ρ залежала як від величини T_a, так і від часу витримки при T_a. Отримані результати автори інтерпретували мікродифузійним механізмом формування стану ґратки з підвищеним значенням T_c. Характер зміни ρ залежно від величини T_a свідчив про розупорядкованість вихідного стану кисневих вакансій і їх подальше впорядкування.

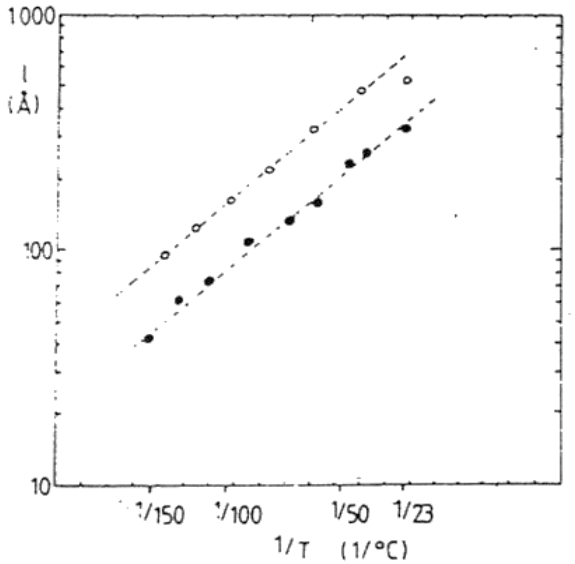

Рис. 3. Середня довжина ланцюжків в $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (заштриховані кільця) і $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ (порожні кільця) як функція зворотної температури [9].

Fig. 3. Average length of chains in $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (shaded circles) and $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ (open circles) as a function of inverse temperature [9].

Слід також зазначити, що при резистивних вимірах перехід до ПЩ-режиму проявляється в більш швидкому, ніж лінійне, падінні величини електроопору в базисній площині ρ(T) (появи так званої надлишкової провідності) при зниженні температури нижче деякого характерного значення T*, яке спостерігається у ВТНП-зразках недодопованого складу. Оскільки електроопір таких сполук вельми чутливий до стану кисневої підсистеми, перерозподіл лабільної компоненти повинен відображатися на температурних залежностях ρ(T). Наскільки нам

відомо, до теперішнього часу в літературі не публікувалися результати експериментальних досліджень впливу перерозподілу лабільного кисню в нерівноважному стані (при фіксованій концентрації кисню у зразку) на ПЩ-аномалію в системі 1-2-3.

2. Релаксація поздовжньої провідності і температурна залежність псевдощілини в нестехіометричних монокристалах $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho)

Як уже було зазначено, при вимірах електроопору перехід до ПЩ-режиму проявляється в більш швидкому, ніж лінійне, падінні величини електроопору в базисній площині ρ(T) (появи так званої надлишкової провідності), при зниженні температури нижче деякого характерного значення T* (верхньої межі псевдощілинного стану) [23–28]. У нашій недавній роботі [28] досліджувався вплив відпалу при кімнатних температурах на надлишкову провідність бездвійникового монокристала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з малим відхиленням від стехіометрії за киснем. При цьому було виявлено, що у процесі відпалу при кімнатних температурах протягом близько чотирьох діб відбувається загальне відносне розширення області існування псевдощілинного режиму, а абсолютна величина псевдощілини зменшується приблизно на 10%. Разом з тим, з урахуванням вищесказаного, найбільш інформативним видається вивчення саме зразків зі зниженим вмістом кисню, оскільки це не тільки дозволяє прояснити роль і вплив структурної релаксації на формування псевдощілинного і надпровідного станів, але й дає нам можливість моделювання провідних характеристик і критичних параметрів надпровідника.

Як відомо, заміна Y іншими рідкоземельними елементами (за винятком празеодиму) у разі оптимально допованих киснем зразків [29], не зумовлює істотного впливу на надпровідні властивості. З іншого боку, для зразків з дефіцитом кисню, іон Re (Re = Nd, La) з великим радіусом вельми істотно впливає на розподіл заряду між CuO-площинами та ефективну взаємодію в напрямку осі a [30], тим самим стимулюючи розупорядкування кисню в ланцюжках CuO. При цьому у сполуках $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re – рідкісноземельний іон) Re може служити як датчик, чутливий до локальної симетрії його оточення, що, в свою чергу, впливає на кристалічне поле і розподіл щільності заряду. Крім цього при заміні ітрію на інші рідкоземельні елементи з великим іонним радіусом відбуваються значні якісні зміни в залежностях $T_c(\delta)$. Це, в свою чергу, сприяє появі нових незвичайних видів надструктур, наприклад, так званої *"herringbone"* в разі сполуки $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з Re = Nd, La при $\delta \sim 0.5$ [14]. Особливий інтерес, у цьому аспекті, викликає заміна ітрію на гольмій, який має досить великий (більше 10 μ_B) магнітний момент, що забезпечує парамагнетизм сполуки у нормальному стані [29]. Проте, як і у випадку інших рідкоземельних елементів, при здійсненні заміни Y на парамагнітні іони Re = Ho, Dy надпровідні властивості сполук $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $\delta \leq 0.1$ не змінюються істотним чином [29]. Це, мабуть, пов'язано з локалізацією цих іонів далеко від надпровідних площин, що, в свою чергу, перешкоджає утворенню дальнього магнітного порядку.

Монокристали $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) вирощували за розчин-расплавною технологією в золотому тиглі. Для проведення резистивних вимірювань були відібрані три кристали К1, К2 ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) і К3 ($HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). Електричні контакти створювали за стандартною 4-х контактною схемою шляхом нанесення срібної пасти на поверхню кристала з подальшим підключенням срібних провідників діаметром 0.05 мм і тригодинним відпалом при температурі 473 К в атмосфері кисню. Така процедура дозволяла отримувати перехідний опір контактів менше одного Ома і проводити резистивні вимірювання при транспортних струмах до 10 мА в ab-площині. Вимірювання проводили в режимі дрейфу температури при двох протилежних напрямках транспортного струму для виключення впливу паразитного сигналу. Температуру вимірювали платиновим терморезистором, напругу на зразку і зразковому опорі – нановольтметрами В2-38. Дані з вольтметрів через інтерфейс автоматично передавалися на комп'ютер. Критичну температуру, визначали в точці максимуму на залежностях dρ(T)/dT в області надпровідного переходу за методикою [23, 28, 33].

Для зменшення вмісту кисню зразки відпалювали протягом доби при температурі 953 К і 963 К ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) і 873 К ($HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) в атмосфері повітря. Після відпалу кристали охолоджували до кімнатної температури протягом 2–3 хв, вмонтовували у вимірювальній комірці і охолоджували до температури рідкого азоту протягом 10–15 хв. Усі вимірювання проводили на відігріванні зразка. Для дослідження впливу відпалу при кімнатній температурі зразок, після першого виміру ρ(T), витримували протягом декількох годин при кімнатній температурі і проводили повторні вимірювання. Така процедура повторювалася кілька разів. Остання серія вимірювань була проведена після додаткової витримки зразка при кімнатній температурі протягом 5 діб.

2.1. Релаксація нормального електроопору і еволюція форми резистивних переходів у нормальний стан

Температурні залежності електроопору і

резистивні переходи в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ позначені кривими 1 на рис. 4. Криві 1 виміряні безпосередньо після пониження температури, а криві 2 і 3 – після поетапного відпалу при кімнатних температурах протягом 20 годин і 5 діб, відповідно, без зміни вмісту кисню в об'ємі експериментальних зразків.

Видно, що критичні температури, що визначаються по середині надпровідного переходу, дорівнюють 40 К і 45 К для першого та другого і 71 К для третього кристалів. Після першого виміру залежностей ρ(T) зразки відігрівали до кімнатної температури. Через 20 годин проводили повторне вимірювання (криві 2). Видно, що через 20 годин після витримки зразків при кімнатній температурі їх електроопір знизився, а критична температура зросла. Після подальшої витримки зразків при кімнатній температурі протягом 3 діб електроопір виходив на насичення (криві 3). Частину кривих на рис. 4 не вказано, щоб не ускладнювати загальну картину.

Слід зазначити, що зменшення вмісту кисню, крім пониження T_c, призводить до трансформації форми залежностей ρ(T), яка виражається в переході від квазіметалевої поведінки кривих, характерної для оптимально допованих зразків [23, 28, 31], до залежностей з характерним термоактиваційним прогином. При цьому у кристала К1 лінійна ділянка залежності ρ(T) не спостерігалась у всьому дослідженому нами інтервалі температур, а у кристалів К2 і К3 – значно звузилася у порівнянні з оптимально допованими киснем зразками. Водночас видно, що в міру збільшення часу відпалу відбувається істотне розширення лінійної ділянки залежності ρ(T) в області високих температур. Останнє відображається у зниженні величини температури T*, при якій починається систематичне відхилення експериментальних точок вниз від лінійної залежності (рис. 4 (c)). Згідно із сучасними уявленнями T* відповідає температурі відкриття псевдощілини [23–26]. З відповідних вставок до рис. 4 видно, що надпровідний перехід зразків на кривих 1 у всіх випадках має яскраво виражену ступінчасту форму, яка помітно згладжується в міру відпалу. При цьому слід зазначити, що всі основні зазначені вище зміни відбуваються протягом першої доби відпалу.

Зменшення електроопору при кімнатній температурі після швидкого охолодження кристалів від температур 873–973 К може бути викликано декількома причинами. З одного боку – релаксацією термомеханічних напружень, що виникають при швидкому охолодженні.

Як відомо, релаксація напружень в монокристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ здійснюється за допомогою двійникування. Відстань між двійниками становить 10^3–10^4 Å. Довжина вільного пробігу носіїв у стехіометричних за киснем зразках оцінюється рівною 50–500 Å [32], а в киснедефіцитних зразках вона ще менше.

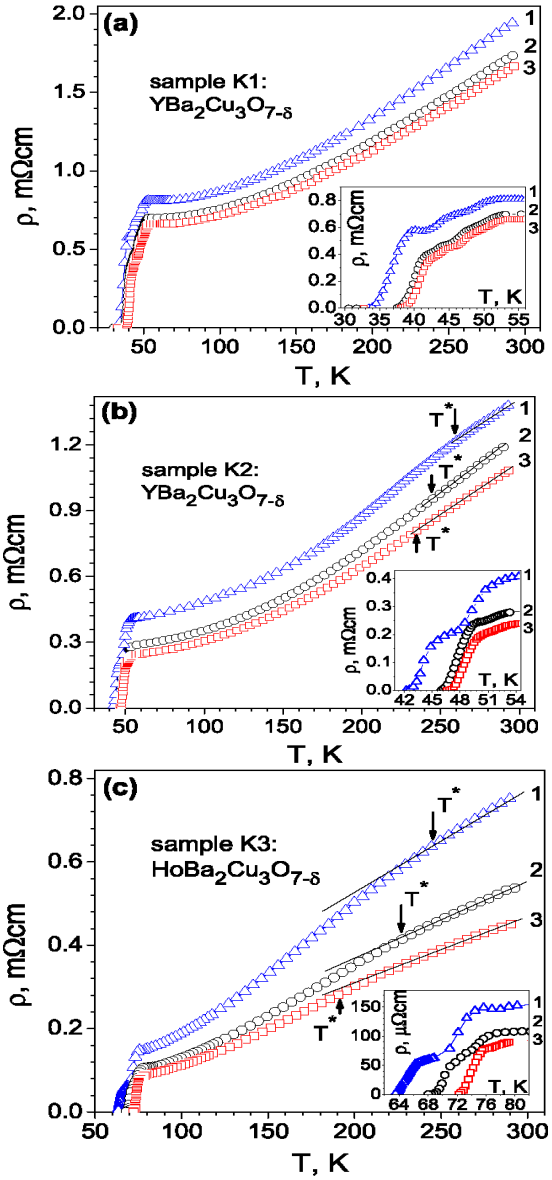

Рис. 4. Температурні залежності електроопору в базисній ab-площині ρ(T) монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a, b) і $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c). На відповідних вставках показані резистивні переходи в надпровідний стан.

Fig. 4. Temperature dependences of electrical resistance in the basic ab-plane ρ(T) of single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a, b) and $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c). The corresponding insets show resistive transitions to the superconducting state.

Тому зменшення електроопору складно пояснити релаксацією термомеханічних напружень, оскільки, як видно з рис. 4, зміна електроопору може досягати 40 %. Крім того можливість виникнення істотних термомеханічних напружень видається сумнівною, враховуючи малі розміри досліджуваних зразків

(2 × 0.5 × 0.05 мм^3). З іншого боку, найбільш імовірною причиною зменшення електроопору може бути перерозподіл лабільного кисню в площинах Cu(1)-O(1). Наприклад, невпорядкований високотемпературний розподіл атомів O(1) змінюється впорядкованим розподілом при низьких температурах. Таке пояснення видається достовірним, якщо врахувати високий залишковий електроопір кристалів з дефіцитом кисню, який свідчить про великий внесок в електроопір розсіювання на дефектах структури і велику його зміну (до 40%) у процесі виходу на насичення. При цьому швидкість релаксації електроопору істотно залежала від температури, що свідчить про термоактиваційний характер процесу релаксації.

2.2. Термоактиваційна провідність та псевдощілина

Як зазначалося вище, із порівняння форми кривих оптимально допованих [23, 28] та недодопованих киснем зразків випливає, що зниження вмісту кисню призводить до переходу від квазіметалевого ходу залежностей ρ(T) до залежностей з характерним термоактиваційним прогином. Водночас, у разі кристала К3, крім експоненційної ділянки (істотно більш вузької порівняно з кристалами К1 і К2) при подальшому зниженні температури спостерігається систематичне відхилення ρ(T) від лінійної залежності, що, як зазначалося в попередньому розділі, може служити достовірною ознакою реалізації в системі переходу метал- діелектрик «андерсонівського» типу.

Дійсно, як показав проведений аналіз наших експериментальних даних, в області температур, в якій спостерігається систематичне відхилення експериментальних точок від лінійної залежності в координатах ln[ρ/T] – 1/T, наші криві досить добре описуються за допомогою асимптотичної залежності виду: $1/\rho T^{1/3}$ (вставка до рис. 5 (c)).

Як зазначалося раніше, перехід Андерсона може реалізовуватися також і в речовинах, що не є аморфними, але водночас володіють певним ступенем невпорядкованості. У сполуках системи 1-2-3 роль такого фактора може грати розупорядкування лабільної компоненти [28, 33, 31].

У цьому випадку нас цікавить питання, яким чином вищевказані особливості можуть бути пов'язані з проявом ПЩ-аномалії, про яку йшлося у вступній частині роботи.

Згідно з [34], появу ПЩ (або мінімуму щільності станів) можна очікувати в разі, якщо смуга провідності і валентна смуга у сполуці слабо перекриваються. Така ситуація може реалізуватися, зокрема, у випадку, коли змінюється середня відстань між атомами, склад або координаційне число, що супроводжує перехід метал-ізолятор [34].

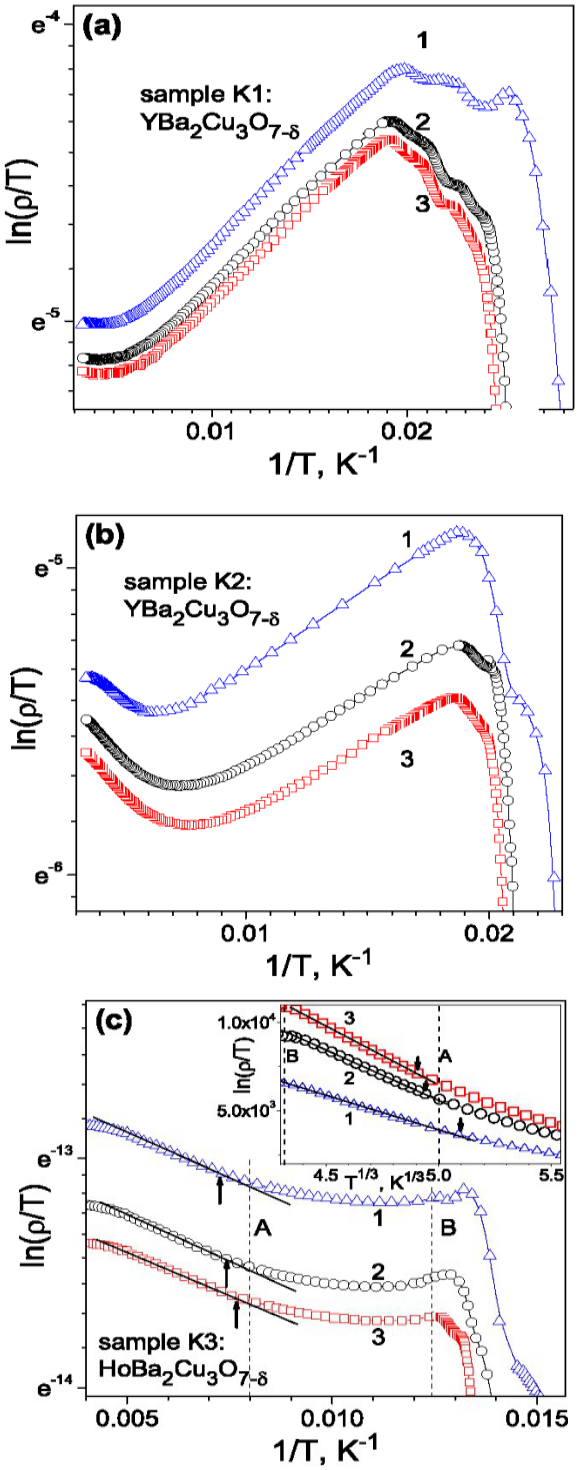

Рис. 5. Температурні залежності електроопору в базисній ab-площині ρ(T) монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a, b) та $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c) в координатах ln[ρ/T] – 1/T. Позначення відповідають рис. 4. На вставці до рис. 5 (c) показані ті ж залежності в координатах $1/\rho T^{1/3}$.

Fig. 5. Temperature dependence of electrical resistance in the basic ab-plane ρ(T) of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a, b) and $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c) single crystals in coordinates ln[ρ/T] – 1/T. The designations correspond to Figs. 4. In the inset to fig. 5 (c) shows the same dependencies in coordinates.

Згідно з домішковою моделлю високотемпературної надпровідності [25], у ВТНП-сполуках подібна ситуація може реалізовуватися за рахунок існування в системі значного числа кисневих вакансій, які можуть захоплювати електрон у іона O^{-2} і разом з сусіднім іоном O^{-} утворювати дворівневу систему з локалізованою на ній парою електронів. При цьому розмір дворівневої системи є мінімальною довжиною когерентності, а критична температура визначається співвідношенням [25]:

$$T_c \propto \{E_1 - E_2 - 0.5(W_1 - W_2)\}/k_B,$$

де W_1, W_2 – ширини смуг (зон), утворених при перекритті хвильових функцій сукупності всіх електронів, що знаходяться на енергетичних рівнях E_1 і E_2 такої дворівневої системи. Куперовськими парами є пари електронів з протилежно спрямованими спінами на нижніх рівнях цих дворівневих систем, які когерентно рухаються при $T < T_c$. Водночас при $T > T_c$ щілина між смугами не зникає, що і пояснює появу псевдощілини [25].

2.3. Вплив відпалу на температурну залежність псевдощілини

Як видно з рис. 4, характерною особливістю залежностей ρ(T) наших зразків є наявність достатньо протяжної лінійної ділянки (при T > 171 K у монокристала K3 і T > 234 K – у K2. Як зазначалося вище, у кристала K1 не вдалося достовірно ідентифікувати лінійну ділянку в дослідженому нами діапазоні температур, що відповідає нормальному стану системи [24–26]. Нижче характеристичної температури T* вимірюване ρ(T) відхиляється від лінійної залежності в бік менших значень, що приводить до виникнення надлишкової провідності:

$$\Delta\sigma = [\rho(T) - \rho_N(T)]/[\rho(T) \times \rho_N(T)], \qquad (1)$$

де $\rho_N(T) = \alpha T + b$ – опір зразка в нормальному стані, екстрапольований в область низьких температур.

Криві 1 отримані безпосередньо після пониження температури, а криві 2 і 3 – після поетапного відпалу при кімнатних температурах протягом 20 годин і 5 діб відповідно.

Частину кривих на рисунку не показано, щоб не ускладнювати загальну картину. Пунктирними лініями показані залежності Δ*(T)/Δ(0) від T/T*, розраховані для значень параметра кросовера μ/Δ(0) = 10 (межа БКШ), –2, –5, –10 (межа БЕК) – пунктирними лініями (4–7).

Як було показано в попередньому розділі, апроксимація експериментальних залежностей Δσ(T) може бути здійснена за допомогою співвідношення:

$$\Delta\sigma \sim (1 - T/T^*)\exp(\Delta^*_{ab}/T), \qquad (2)$$

де Δ^*_{ab} – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щілину – «псевдощілину». У цьому випадку, надлишкова провідність виявляється пропорційною щільності надпровідних носіїв $n_s \sim (1 - T/T^*)$ і обернено пропорційною числу пар ~ exp(–Δ*/kT), зруйнованих тепловим рухом.

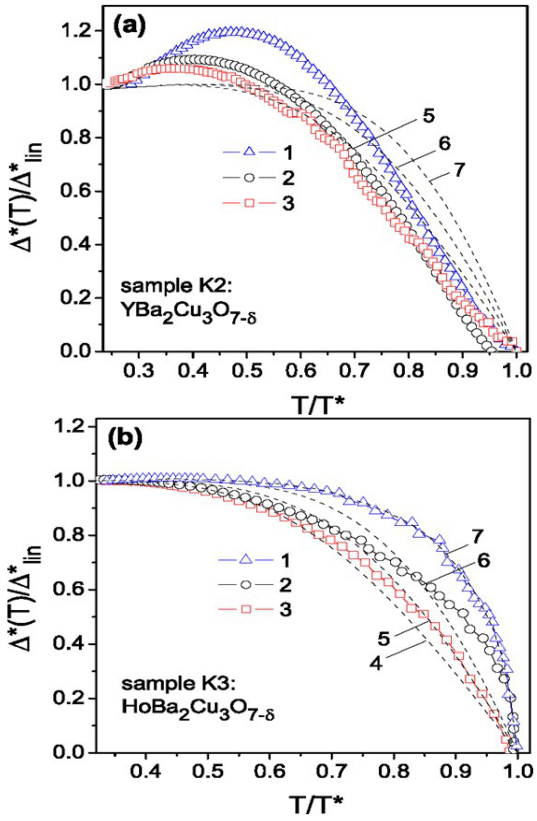

Рис. 6. Температурні залежності псевдощілини монокристалів K2(a) і K3(b) у наведених координатах $\Delta^*(T)/\Delta^*_{lin} - T/T^*$. Пунктирними лініями показані залежності Δ*(T)/Δ(0) від T/T*, розраховані для значень параметра кросовера μ/Δ(0) = 10 (межа БКШ), –2, –5, –10 (межа БЕК) – пунктирними лініями (4–7).

Fig. 6. Temperature dependence of the pseudogap of K2 (a) and K3 (b) single crystals in the given coordinates $\Delta^*(T)/\Delta^*_{lin} - T/T^*$. Dotted lines show the dependences of Δ*(T)/Δ(0) on T/T*, calculated for values of the crossover parameter μ/Δ(0) = 10 (BKSH limit), –2, –5, – 10 (BEC limit) – dashed lines (4–7).

На рис. 5 показані температурні залежності псевдощілини в наведених координатах $\Delta^*(T)/\Delta^*_{lin} - T/T^*$ (Δ^*_{lin} – значення Δ* на плато вдалині від T* [93]), отримані безпосередньо після пониження вмісту кисню (крива 1), а також після поетапного відпалу експериментальних зразків при кімнатних температурах без зміни вмісту кисню в об'ємі кристала (криві 2, 3). Частину кривих на рисунку не наведено,

щоб не ускладнювати загальну картину. Залежності $\Delta^*(T)/\Delta(0)$ від T/T^*, розраховані згідно, в наближенні середнього поля в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК для значень параметра кросовера μ/Δ (0) = 10 (межа БКШ), –2, –5, –10 (межа БЕК) показано на рис. 6 пунктирними лініями.

Видно, що у разі монокристала К3 температурні залежності псевдощілини показують досить задовільну згоду з теорією [35]. Водночас, для монокристала К2 досить значна розбіжність експериментальних залежностей з теорією [35]; спостерігається в разі кривої 1, отриманої безпосередньо після пониження вмісту кисню. При цьому характерний максимум, який спостерігається для цього зразка, може бути обумовлений переходом до, так званого, SDW-режиму, як це вже спостерігалося в [35] для недодопованих зразків нових ВТНП-сполук системи SmFeAsO. Згідно з [35], всі перераховані вище особливості можуть бути обумовлені загальним зміщенням провідної підсистеми в область фазової діаграми, в якій властивості нормального стану визначаються антиферомагнітними кореляціями, а також посиленням ролі інших специфічних механізмів квазічастинкової взаємодії (див., наприклад [36–40]). Тут слід зазначити, що використана нами в цій роботі експериментальна методика, пов'язана з вимірюванням такої інтегральної характеристики як електроопір, не дозволяє в достатній мірі достовірності прямо визначати ступінь впливу антиферомагнітних кореляцій на надлишкову провідність і псевдощілину. З іншого боку, як зазначалося вище, згідно з сучасним уявленням, антиферомагнітні переходи спінів зазвичай призводять до появи чітко виражених максимумів на залежностях $\Delta^*_{ab}(T)$ [35], що спостерігається на наших експериментальних кривих, отриманих безпосередньо після пониження вмісту кисню.

Видно, що в міру зростання часу відпалу при кімнатній температурі, для всіх зразків відбувається зміщення експериментальних кривих. При цьому слід зазначити, що температура відкриття псевдощілини T* істотно зміщується в бік низьких температур (див. рис. 3 та рис. 4), що відповідає розширенню лінійної ділянки залежності $\rho(T)$. Така поведінка виявляється якісно подібною ефекту трансформації температурних залежностей псевдощілини зразків YBaCuO, що спостерігається у разі докладання високого гідростатичного тиску. Очевидно, що згадані кореляції в поведінці кривих $\Delta^*(T)$ не є випадковими. Дійсно, як добре відомо з літератури (див., наприклад, [33]), докладання високого тиску до зразків ВТНП-системи 1-2-3, так само як і перерозподіл кисню в процесі відпалу [28], призводить до поліпшення провідних характеристик, яке виражається у збільшенні абсолютної величини T_c і істотному зниженні питомого електроопору. Таким чином, враховуючи деяку умовність визначення величини відкриття псевдощілини T* по відхиленню залежності $\rho(T)$ від лінійної поведінки, згоду експерименту з теорією в нашому випадку можна вважати задовільною.

2.4. Релаксація критичної температури і кластеризація лабільного кисню

Як було показано в теоретичній моделі [25], температура відкриття псевдощілини T* однозначним чином пов'язана з розмірами надпровідних кластерів, утворених іонами кисню. Як зазначалося вище, відпал при кімнатній температурі приводить до зміщення T* в область низьких температур, яке також супроводжується значними змінами форми резистивних переходів у надпровідний стан. Дійсно, як видно із рис. 7, на якому показані ці ж переходи в координатах $d\rho/dT$ – T, спостерігається кілька чітко виражених піків. Згідно з [33], максимуми на цих залежностях відповідають T_c різних фаз-кластерів. Таким чином, у наших експериментальних зразках є від двох до чотирьох таких фаз, які ймовірно відрізняються один від одного вмістом кисню, і, відповідно, мають різні критичні температури переходу в надпровідний стан.

Характерною особливістю впливу відпалу кристалів при кімнатній температурі є значна зміна висоти сходинок, а також велике, до $\Delta T_c \approx 10$ K, зміщення піків на залежностях $d\rho(T)/dT$ вгору за температурою, яке спостерігається для кожної з фаз-кластерів і вказує на зміну шляхів протікання струму. Це, в свою чергу, можливо при зміні просторового розподілу і розмірів кластерів низько- і високотемпературної фаз. Останнє вимагає дифузійного переміщення кисню на відстань порядку розмірів кластерів.

Відомо [20], що при зміні вмісту кисню в базисній площині сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ можливе виникнення ряду впорядкованих станів. Їх основною особливістю є мультиплікування комірки вздовж періоду b.

Стехіометричним концентраціям кисню і вакансій можуть відповідати однофазні надструктури. Для проміжних складів можливе або розупорядкування в системі кисень-вакансії, або виникнення суміші впорядкованих фаз або багатокластерних структур, які характеризуються відсутністю чітких меж між областями кристала з різним вмістом кисню і типом упорядкування.

Теоретично можливість упорядкування кисневих вакансій в базисній площині була передбачена в роботі [41]. У цій роботі розрахунки проводились в рамках одновимірної моделі Ізінга, а також було проведено моделювання методом Монте-Карло.

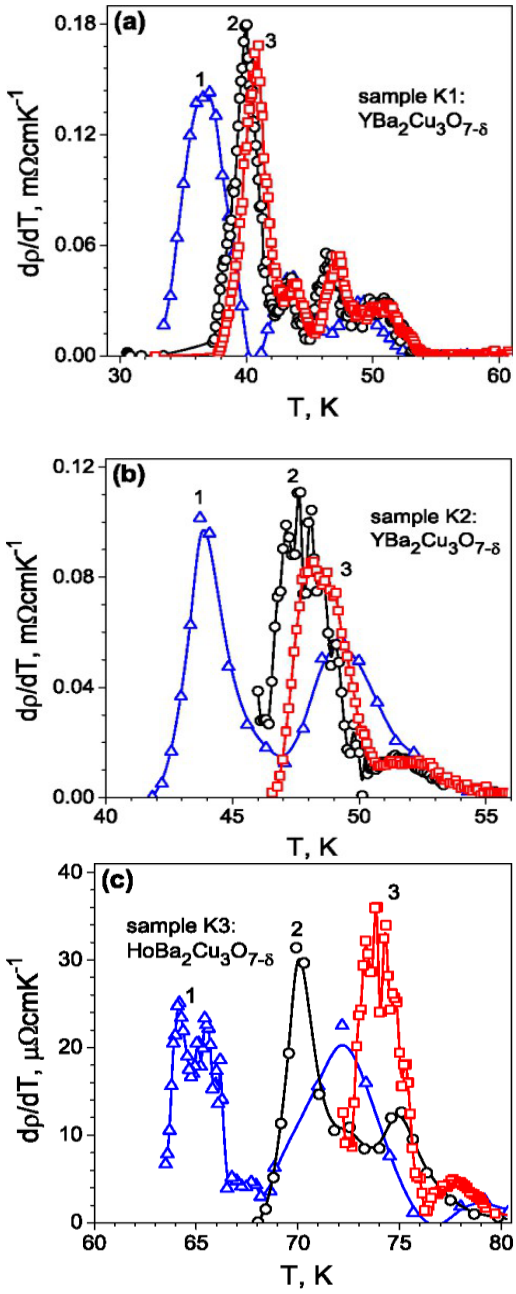

Рис. 7. Резистивні переходи в надпровідний стан в координатах dρ/dT – T монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a,b) та $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c). Позначення кривих відповідають позначенням на рис. 4.

Fig. 7. Resistive transitions to the superconducting state in dρab/dT-T coordinates of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a,b) and $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c) single crystals. The designations of the curves correspond to the designations in Fig. 4

Наступні експериментальні дослідження підтвердили висновки, зроблені в цій роботі. Так, наприклад, можливість атомного впорядкування була вивчена в [42] на підставі дослідження ряду фізичних властивостей керамічних зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

При цьому було показано, що в результаті нагрівання таких зразків при температурах в інтервалі 473–723 К, а також їх ізотермічної витримки та охолодження змінюється співвідношення між концентраціями кисню і вакансій у площині С (1)-О (1) і утворюються впорядковані стани при 7-δ = 6.83, 6.8, 6.75 і 6.67. Впорядкування чітко проявляється на залежностях об'єму надпровідної фази і провідності при кімнатній температурі. Кореляція між цими двома характеристиками дозволила авторам обґрунтувати уявлення про надпровідний кластер, структура якого близька до впорядкованої, а концентрація носіїв заряду – до значення, що відповідає заповненню цілого числа зон.

Спостережуване в цій роботі зменшення електроопору в процесі відпалу також свідчить про впорядкування в системі кисень-вакансії. Тому слід очікувати, принаймні, при кімнатних температурах, впорядкованого стану в системі кисень-вакансії. Спостережувана ж у цій роботі ступінчаста форма резистивних переходів, ймовірно, свідчить про нестехіометричні співвідношення концентрацій кисню і вакансій, що призводить до утворення суміші різних кластерів. Ці кластери можуть являти собою окремі фази, які, мабуть, характеризуються різним вмістом кисню і його упорядкуванням, і, відповідно, мають різні критичні температури. Наявність сходинок також передбачає відсутність перколяційних шляхів протікання струму по фазі з більшою критичною температурою. В іншому випадку ця фаза шунтувала б низькотемпературну фазу і спостерігався б перехід у надпровідний стан тільки високотемпературної фази.

2.5. Фазове розшарування та енергія активації процесу релаксації критичної температури

Як видно із рис. 4 і рис. 6, характерною особливістю впливу відпалу є значна зміна висоти сходинок, а також істотне, до $\Delta T_c \approx 10$ К, зміщення піків на залежностях dρ(T)/dT вгору за температурою (рис. 6), яке спостерігається практично для кожної з фаз зразків К1–К3. Згідно з [1, 43], величина критичної температури у сполуці $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ пов'язана з числом дірок у площині CuO_2 за допомогою універсальної параболічної залежності:

$$T_c = T_c^{max}\left[1 - 82.6(n - n_{opt})^2\right] \qquad (3)$$

де T_c^{max} – максимальна критична температура, а $n_{opt} = 0.25$ – оптимальний вміст числа дірок на площину для цієї сполуки. Розрахунки, проведені з урахуванням цього співвідношення, показують, що зі збільшенням часу відпалу у процесі витримки при кімнатній температурі число носіїв для низько- і високотемпературних фаз в обох зразках збільшується приблизно на 3–5%. Така зміна концентрації носіїв, а також зміна висоти сходинок на резистивних переходах вказує на зміну шляхів протікання струму

після відпалу кристалів при кімнатній температурі, що можливо при зміні просторового розподілу і розмірів кластерів низько- і високотемпературної фаз. Останнє вимагає дифузійного переміщення кисню на відстань порядку розмірів кластерів.

На рис. 8 представлені результати вимірювань часових залежностей релаксації критичної температури для різних фаз у процесі поетапного відпалу зразків при кімнатній температурі $T_c(t_a)$, де t_a – час відпалу.

Суцільними лініями показані результати розрахунків за формулою:

$$T_c(t) = T_c(\infty) + [T_c(0) - T_c(\infty)]\, exp[-(t/\tau)^{1/2}], \quad (4)$$

де $T_c(\infty)$ і $T_c(0)$ – рівноважне і початкове значення критичної температури, відповідно; τ – характерний час релаксаційного процесу. Розрахунки, проведені згідно з (5), показали, що отримання рівноважного значення $T_c(\infty)$ у процесі поетапного відпалу досягається протягом 8–10 годин для фаз із різною T_c. Використовуючи значення τ, отримані згідно з (5) з наших експериментальних даних, ми можемо визначити енергію активації релаксаційного процесу в наших зразках за допомогою закону Арреніуса:

$$\tau = \tau_0\, exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (5)$$

де $\tau_0 = 1.4\times10^{-12}$ с – характерний період [7] для цих ВТНП-сполук. Отримані з наших даних значення $E_A \approx 0.94$ eV для зразка $Ho_4Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ виявилися трохи нижче характерних значень $E_A \approx 0.98$ eV, отриманих для сполук $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з пониженим вмістом кисню. Тут також необхідно відзначити, що всі характерні зміни форми температурних залежностей електроопору та абсолютних значень резистивних параметрів, які спостерігалися у процесі ізобаричного відпалу зразків при кімнатних температурах у разі сполук $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ носили набагато більш яскраво виражений характер у порівнянні із зразками $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Як зазначалось раніше, це може бути обумовлено зміною характеру перерозподілу вакансійної кисневої підсистеми при заміні ітрію на гольмій, що має більший іонний радіус [14].

2.6. Асиметрія процесів релаксації та часові константи різних видів упорядкування кисню

Слід також зазначити, що, як показали проведені розрахунки, досягнення рівноважного значення $T_c(\infty)$ у процесі поетапного відпалу досягається значно швидше для низькотемпературних фаз у порівнянні з високотемпературними фазами: $\tau(T_{c1})/\tau(T_{c2}) \approx 1.23$ для зразка $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $\tau\ (T_{c1})/\tau(T_{c2}) \approx 2.23$ для зразка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Мабуть, це явище може бути пов'язане з різницею дифузійного шляху індукованого відпалом процесу утворення кластерів різного розміру для фаз з різними T_c.

Дійсно, як зазначалося раніше, у недавній теоретичної роботі [24] було показано, що критична температура в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ однозначним чином пов'язана з розмірами надпровідних кластерів, утворених іонами кисню, що формують негативні U-центри, відповідальні за генерацію носіїв [24] у сполуці. Наприклад, великим розмірам таких кластерів відповідають більш високі значення T_c і навпаки. До такого ж висновку приводять і оцінки, виконані в рамках домішкового механізму високотемпературної надпровідності в теоретичній роботі [25]. У цьому випадку, при формуванні кластерів більшого розміру атоми лабільного кисню повинні долати великі відстані для того, щоб знайти вакантне місце в позиціях Cu-O.

При цьому слід зазначити, що у випадку найбільш високотемпературної фази зразка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ залежність $T_{c3}(t)$ не вдалося задовільно описати співвідношенням виду (5).

Водночас, експериментальні дані знайшли добру згоду з розрахунковою кривою (суцільна лінія на верхній кривій (порожні кільця) на рис. 7а), отриманою при використанні двоекспоненційного закону виду:

$$T_c(t, a, \tau_1, \tau_2) = T_c(\infty) - [T_c(\infty) - T_c(0)] \cdot \{a\, exp(-t/\tau_1)^{0.5} + (1-a)\, exp(-t/\tau_2)^{0.5}\} \quad (6)$$

При цьому вважається, що процес перерозподілу кисню можна умовно розділити на основний швидкоплинний процес з тимчасовою константою τ_1, відповідальний за впорядкування кисню в межах фрагментів Cu-O ланцюжків, і більш повільний процес з характерним часом τ_2, що визначає виникнення двовимірної впорядкованої структури.

Тут a – ваговий коефіцієнт двох релаксаційних процесів; T_c (0) і T_c (∞) – температури надпровідних переходів до і після релаксації відповідно. Отримані з розрахунку за цією формулою значення $\tau_1 \approx 50$–90 хв і $\tau_2 \approx (2$–$4)\times10^3$ хв задовільно узгоджуються з даними робіт [5, 7]. Це ще раз підтверджує висловлене раніше припущення про те, що відпал при кімнатних температурах призводить до дифузійного переміщення лабільної компоненти на відстань порядку розмірів кластерів.

Кривою 3 на рис. 8 (с) показано результати вимірювань часових залежностей релаксації T*(t). Суцільні лінії є результатами апроксимації експериментальних даних за допомогою співвідношення, аналогічного (5). Видно, що спостерігається явна кореляція в поведінці залежностей T*(t) і $T_{c1}(t)$, $T_{c2}(t)$, що також може

служити додатковим непрямим підтвердженням взаємозв'язку структурних і електротранспортних аномалій в системі.

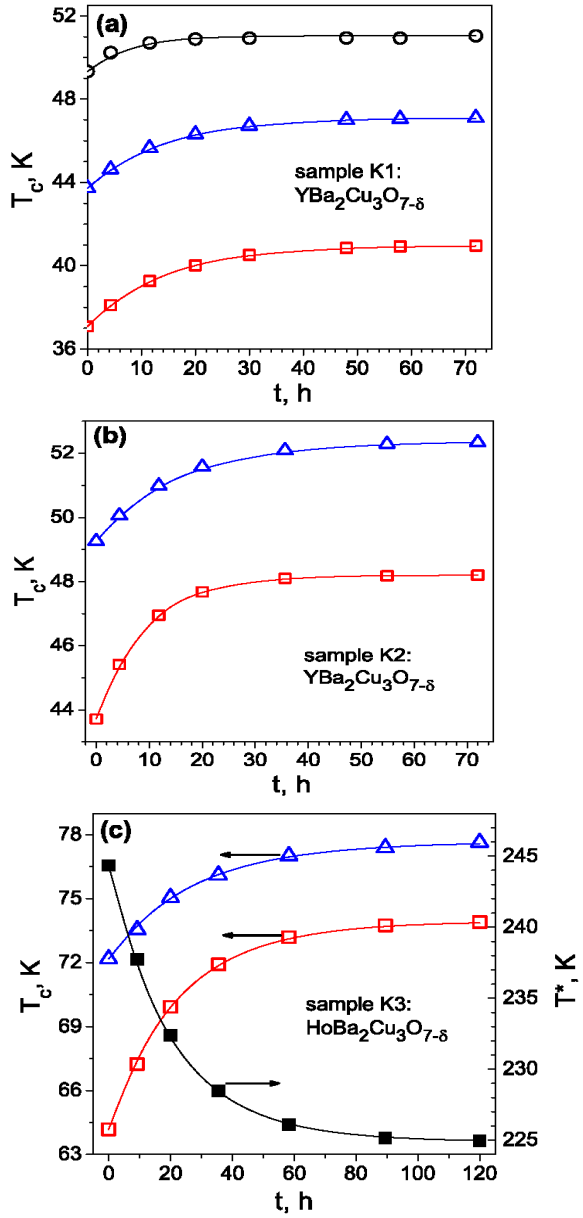

Рис. 8. Часові залежності релаксації критичної температури монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a, b) і $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c) для різних фаз ($T_{c1}(t)$ – квадрати, $T_{c2}(t)$ – трикутники, $T_{c3}(t)$ – кільця) і температури відкриття псевдощілини T*(t) (темні квадрати) у процесі поетапного відпалу зразків при кімнатній температурі. Суцільними лініями показано результати розрахунків за формулами.

Fig. 8. Time dependences of relaxation of the critical temperature of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a, b) – and $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (c) single crystals for different phases ($T_{c1}(t)$ – squares and $T_{c2}(t)$ – triangles and $T_{c3}(t)$ – circles) and opening temperatures pseudoslits (T * (t) – dark squares) in the process of stepwise annealing of samples at room temperature. Solid lines show the results of calculations using formulas.

3. Атомістичне моделювання дифузії Li^+ в Y_2O_3 і супутніх оксидах

Як відомо, унікальна комбінація механічних, фізичних і хімічних властивостей рідкісноземельних оксидів (РЗО) зумовила їх широке застосування в різних галузях сучасної науки і техніки. Так, наприклад, РЗО-добавки істотно поліпшують емісійні властивості молібденових катодів і підвищують критичні параметри нових матеріалів на основі талію. На сьогодні РЗО-сполуки також інтенсивно досліджуються як перспективні сцинтиляційні і оптичні матеріали. Все вище сказане свідчить про актуальність дослідження електрофізичних та структурних характеристик різних типів РЗО-сполук. Основні експериментальні дослідження структури РЗ оксидів із сімейства лантаноїдів були проведені для трьох поліморфних форм: гексагональної А-типу (просторова група $P\bar{3}m1$), моноклінної В-типу (просторова група *C2/m*) і кубічної С-типу (просторова група *Ia3*). Теоретичні функціональні розрахунки щільності були також застосовані для визначення параметрів ґратки ряду РЗ оксидів [44]. Спочатку гексагональні РЗ оксиди А-типу були вивчені в [45] Зачарайзеном, а просторова група $P\bar{3}m1$ була детально досліджена Паулінгом [46]. Моноклінна форма В-типу була вивчена Крамером [47] як проміжна між низькотемпературною кубічною і високотемпературною гексагональною фазами.

Метою нашої роботи є систематичне моделювання низки кристалічних параметрів цих матеріалів за допомогою набору, так званих, «переносних» міжатомних потенціалів і порівняння отриманих структур з наявними в літературі експериментальними [48–50] і теоретичними [44] даними. Виявилося, що методика атомного моделювання дає добрі результати для раніше вивчених РЗ-оксидів [51, 52], а також ряду феромагнітних матеріалів та інших систем (наприклад, гідроксидів [53]). Міграція іонів літію Li^+ в оксиді ітрію (Y_2O_3) розглядається для ілюстрації застосовності таких моделей для вирішення проблем технологічного характеру.

3.1. Методика моделювання

У вибраній методиці використано пакет атомного моделювання GULP [54]. Методика моделювання (ММ) заснована на описі ґратки в термінах ефективних потенціалів. Кулонівські сили підсумовуються методом Евальда [55], а короткодіючі сили моделюються за допомогою параметризованих парних потенціалів (див. нижче). Моделювання ґратки проводиться за допомогою мінімізації її загальної

енергії з урахуванням значень векторів елементарної комірки і положень іонів в межах елементарної комірки. Дослідження засноване на класичній моделі опису решітки – моделі Борна. Короткодіючі енергетичні члени $S(r_{ij})$ апроксимовані параметризованим парним параметром Букінгема:

$$S(r_{ij}) = A_{ij}\, exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}\ , \qquad (7)$$

де r_{ij} – відстань між іонами i і j, A_{ij}, ρ_{ij} і C_{ij} – потенційні параметри, характерні для іонів i і j. Параметри, які використовуються в цій роботі, підігнані емпірично до експериментальних параметрів ґратки та атомним положенням для ряду оксидних сполук. Основою методики атомістичного моделювання є параметризовані короткодіючі потенціали, отримані за допомогою процедури багатоструктурної підгонки, описаної в [51, 52]. Іони кисню розглядаються в поляризаційному наближенні оболонкової моделі Діка – Оверзаузера [56]. При цьому передбачається, що іони O^{2-} володіють оболонкою із зарядом –2.04 |e|, зарядом ядра – 0.04 |e| і силовою константою 6.3 eV.

Моделювання зіставне з точними розрахунками структури ґратки, загальна енергія якої мінімізована з урахуванням її параметрів і положень іонів в елементарній комірці. Для моделювання впливу структурних дефектів, ґратку послідовно поділяли на концентричні сферичні області відповідно до процедури Мотта – Літтлтона [57] з урахуванням деформації ґратки навколо дефектів і вимоги мінімізації енергії. При цьому важливо вибирати області досить великих розмірів, що дозволяють мінімізувати вплив енергії дефектоутворення в загальній процедурі розрахунків. Згідно з [57] радіуси областей I-го і II-го рівнів повинні складати 10 Å і 31 Å відповідно.

3.2. Розрахунок міграційної ентальпії

Код статичного атомістичного моделювання застосовувався для передбачення дефектної ентальпії на проміжних міграційних процесах. У Y_2O_3 активаційні міграційні механізми складаються з послідовних стрибків мігруючих іонів між міжвузлями Y_2O_3, що володіють кубічної структурою С-типу, характерною для РЗ оксидів (так звана bixbyite структура, просторова група *Ia3*) з параметром ґратки 10.604 Å. Така структура допускає наявність міжвузлових іонів в трьох позиціях: 8b, 16c (x = 1/8) і 24d (x = –1/4). Ентальпія активації при міграції є різницею між ентальпією системи у випадку, коли мігруючий іон знаходиться в осілому положенні і його рівноважної ентальпією. Ентальпія іона в осілому положенні розраховується за допомогою введення фіксованого іона літію в оточення осілого положення з подальшою деформацією оточуючої його ґратки. Оцінку потенційної енергії для поверхонь – паралельної і перпендикулярної напрямку дифузії – необхідно проводити для визначення конфігурації дифузійного шляху.

3.3. Властивості базисної ґратки

Початковим кроком при моделюванні впливу структурних дефектів є моделювання основних структурних параметрів (табл. 1) та їх порівняння з відповідними експериментальними даними [48–50] (табл. 2).

Таблиця 1

Дані атомічного комп'ютерного моделювання для об’єму, параметрів ґратки та характеристичних кутів РЗ оксидів B-типу

Table 1

Atomic computer modeling data for the volume, lattice parameters, and characteristic angles of B-type RE oxides

	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3
V(Å^3)	151.520	149.066	143.557
a(Å)	14.383	14.311	14.143
b(Å)	3.613	3.593	3.547
c(Å)	8.898	8.848	8.737
B(º)	100.587	100.647	100.720

При цьому результати атомного масштабного моделювання для РЗ оксидів A-типу за своїми абсолютними значеннями виявилися значно ближче до експериментальних результатів, ніж вихідні дані, отримані в теоретичних розрахунках, за винятком сполуки La_2O_3, з точністю оцінки 1.4%.

Також було проведено порівняння об'ємної енергії, що припадає на молекулу (одиницю стехіометричної формули) РЗ оксидів для A- і C- типів - рис. 8 і рис. 9.

Енергія, мінімізована за об’ємом оксидів Sm_2O_3, Eu_2O_3 і Tb_2O_3 моноклінної структури B-типу, була оцінена з точністю не менше ніж 1.4%.

Для РЗ оксидів C-типу спостерігається повна згода результатів нашого дослідження з даними ТФГ і експериментальними даними. Як випливає з рис. 10 і табл. 2, потенційна модель в точності відтворює кристалічну структуру поліморф B- і C-типів, що вказує на достовірність моделі. Для деяких оксидів C-типу метод теорії функціонала густини (ТФГ), розроблений Хіросакі та ін. [44], не підходить через відсутність відповідних псевдопотенціалів.

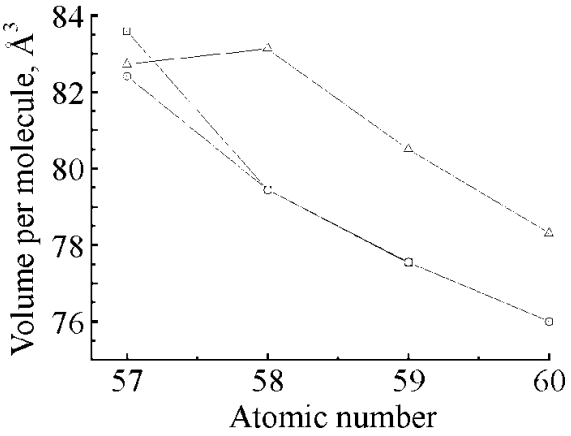

Рис. 9. Об'єм, який припадає на молекулу, як функція атомного номера для РЗ оксидів А-типу, розрахований із атомних масштабних моделей.

Fig. 9. The volume per molecule as a function of the atomic number for PZ of C-type oxides, calculated from atomic scale models.

Таблиця 2

Експериментальні дані для об'єму, параметрів ґратки та характеристичних кутів РЗ оксидів В-типу

Table 2

Experimental data for the volume, lattice parameters, and characteristic angles of B-type RE oxides

	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3
V(Å^3)	149.722	146.945	141.917
a(Å)	14.198	14.110	14.030
b(Å)	3.627	3.602	3.536
c(Å)	8.856	8.808	8.717
B(º)	99.986	100.037	100.100

Методика мінімізації енергії може заповнити цю прогалину при наявності структурних даних, порівнянних з експериментальними результатами. Очевидно (з отриманих результатів), що енергія однієї молекули РЗ оксидів зменшується зі збільшенням атомного номера незалежно від їх кристалічної структури. Це пояснюється зменшенням РЗ іонного радіуса з урахуванням збільшення атомного номера («стиснення» лантаноїдів [59]).

3.4. Міграція Li^+ в Y_2O_3

Міжвузельні іони в bixbyite структурах формуються двома способами. Вважається, що шлях від 8b до 16c енергетично більш вигідний, ніж від 16c до 24d – шлях для міграції іонів літію в Y_2O_3.

Щоб упевнитися в тому, що іони літію рухаються по прямій лінії від 8b до 16c, був побудований контурний графік, що представляє собою площину, що проходить через точку осілості, перпендикулярну міграційному вектору (рис. 11).

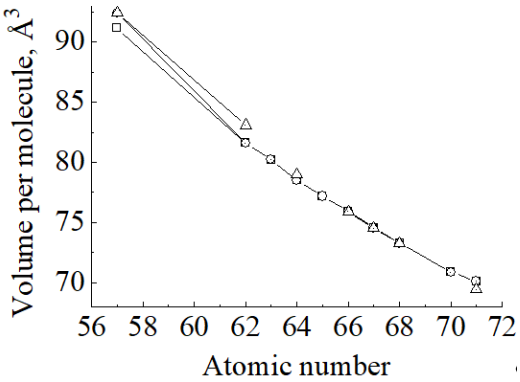

Рис. 10. Об'єм, який припадає на молекулу, як функція атомного номера для РЗ оксидів С-типу, розрахований із атомних масштабних моделей.

Fig. 10. The volume per molecule as a function of the atomic number for PZ of C-type oxides, calculated from atomic scale models. Experimental and theoretical data are also presented.

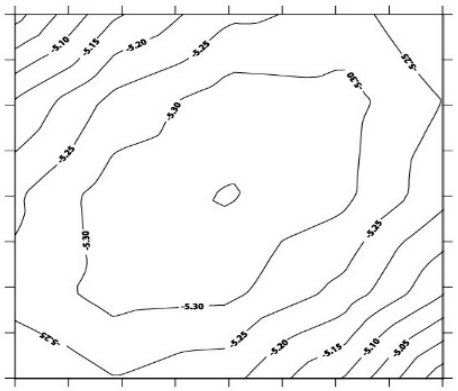

Рис. 11. Контурний графік енергетичних поверхонь для площини, що проходить через точку осілості, перпендикулярно міграційному вектору, який містить міжвузельні позиції 16c-8b в Y_2O_3. Графік отримано за допомогою поміщення міжвузельних іонів літію в 25 відповідних точок контурної сітки. Інтервал між контурами 0.05 еВ.

Fig. 11. Contour plot of energy surfaces for the plane passing through the settling point, perpendicular to the migration vector, which contains internodal positions 16c-8b in Y_2O_3. The graph is obtained by placing internodal lithium ions in 25 corresponding points of the contour grid. The interval between contours is 0.05 eV.

Цей рисунок ґрунтується на 25 розрахунках, що описують можливе розташування Li^+ на еквідистантних позиціях сітки 5x5 в Y_2O_3. Точка

найнижчої ентальпії розташована на середині графіка, що вказує на те, що іон літію рухається по прямій від міжвузельного розташування 8b до 16c.

На рис. 12 показано контурний графік міграції міжвузельного Li^+ в Y_2O_3, паралельний міграційному вектору, який містить набір міжвузельних місць 16c-8b-16c. На цьому графіку Li^+ знаходиться на еквідистантних позиціях 16c-8b-16c сітки 21x21, які розташовувалися по діагоналі графіка.

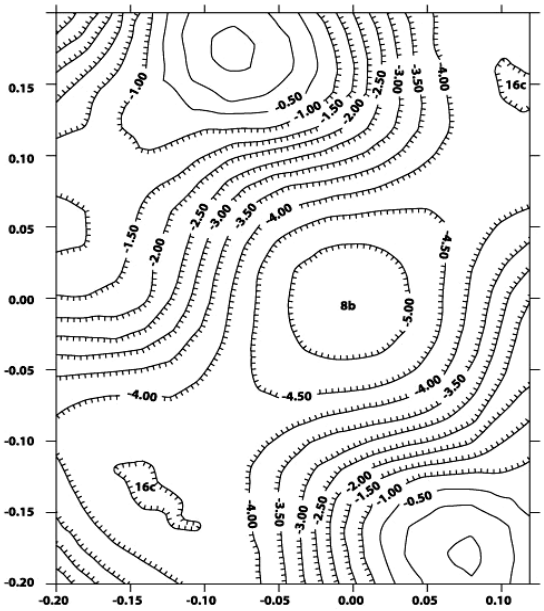

Рис. 12. Контурний графік енергетичних поверхонь для площини, паралельної міграційному вектору, який містить міжвузельні позиції 16c-8b-16c в Y_2O_3. Графік отримано за допомогою поміщення міжвузельних іонів літію в 441 точку контурної сітки. Інтервал між контурами 0.5 еВ.

Fig. 12. Contour plot of the energy surfaces for the plane parallel to the migration vector, which contains the internodal positions 16c-8b-16c in Y_2O_3. The graph was obtained by placing internodal lithium ions in 441 points of the contour grid. The interval between contours is 0.5 eV.

VI координата іона Li^+ мала іонний радіус 0.76 Å, тоді як Y^{3+} мав іонний радіус 0.9 Å [60]. Точки найнижчої ентальпії були міжвузельні, а шлях цих точок – пряма лінія, що з'єднує міжвузельні позиції 16c-8b-16c. В цілому, використовуючи дану іонну модель і розрахунки, що збігаються з граничними, можна оцінити відповідну ентальпію дефектів. Однак, більш реально оцінювати взаємну (відносну) ентальпію.

ВИСНОВКИ

Таким чином, наведена вище сукупність експериментальних результатів, отриманих у цій роботі, дозволяє зробити висновок про те, що зменшення вмісту кисню в надпровіднику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ призводить до фазового розшарування в об'ємі експериментального зразка, яке супроводжується утворенням надструктур або кластерів з упорядкованим розподілом кисневих вакансій і які розрізняються їх концентрацією. Оцінені характерні розміри кластерів, які добре узгоджуються з теоретичними розрахунками, проведеними в рамках кластерної моделі формування ПЩ-аномалії у ВТНП. Виникнення та впорядкування кисневих вакансій в площинах Cu(1)-O(1), очевидно, визначається складною комбінацією кінетичних і термодинамічних факторів. Релаксація електроопору при кімнатних температурах викликана упорядкуванням в кисневій підсистемі в площинах Cu-O і здійснюється термоактиваційним чином. Енергія активації самодифузії кисню, залежно від природи рідкоземельного іона, може змінюватися в межах 0.93–0.98 еВ і є функцією стану зразка. Заміна ітрію на гольмій істотно впливає на розподіл заряду і ефективну взаємодію в CuO-площинах, тим самим, стимулюючи розупорядкування в кисневій підсистемі. У міру досягнення рівноважного стану енергія активації збільшується. Рівноважний стан електроопору є функцією температури. При цьому характерні часи релаксаційних процесів для фаз з різним вмістом кисню збільшуються в міру зростання його концентрації.

Атомне масштабне моделювання адекватно відтворює структурні характеристики 17 РЗ-оксидів. Отримані значення короткодіючих міжатомних потенціалів також можуть бути використані для систематичного дослідження комплексної поведінки та хімії дефектів у цих матеріалах на атомному рівні. Використання техніки моделювання взаємодії кристалічної ґратки, так званої «atomic scale techniques», дозволяє не тільки успішно визначати емпіричні шляхи поліпшення фізико-технічних параметрів різних РЗО-сполук, але і перевіряти адекватність численних теоретичних досліджень, що проводяться на сьогодні. Підтвердженням успішності запропонованої методики є ця робота, в якій було отримано добру згоду розрахункових та експериментальних залежностей структурних параметрів, а також спрогнозована еволюція контуру енергетичного потенціалу РЗО-сполук у процесі міграції літію.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interests.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. B. P. Stojkovic, D. Pines. Phys. Rev. B, 55, 13, 8567 (1997). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.8576
2. В. Н. Зверев, Д. В. Шовкун. Письма в ЖЭТФ, 72, 2, 103 (2000).
3. I. A. Chaban. Physics of the Solid State, 50, 803 (2008).
4. А. А. Мамалуй, Л. С. Палатник, К. В. Беднов, М. А. Оболенський, А. В. Бондаренко. ФНТ, 19, 11, 1180 (1993).
5. M. A. Obolenskii, R. V. Vovk, A. V. Bondarenko, N. N. Chebotaev. Low Temp. Phys., 32, 571 (2006). http://dx.doi.org/10.1063/1.2215373
6. K. Mitsen, O. Ivanenko. J. Exp. Theor. Phys., 100, 1082 (2005). https://doi.org/10.1134/1.1995792
7. I. A. Chaban. Phys. Solid State Phys., 5, 769 (2008). https://doi.org/10.1134/S1063783408050016
8. A. A. Abrikosov. Phys. Rev. B, 74, 180505 (2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.097004
9. Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi. Phys. Rev. Lett., 93, 097004 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.097004
10. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodnii, A. V. Bondarenko, I. L. Gulatis, N. N. Chebotaev. Low Temp. Phys., 33, 710 (2007) https://doi.org/10.1063/1.2746848.
11. D. M. Ginsber (ed). Physical Properties of High Temperature Superconductors., World Scientific, Singapore (1990), 712 p. https://doi.org/10.1142/1023
12. T. Krekels, H. Zou, G. V. Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S. Hosseini, Herzog. Physica C, 196, 363 (1992).
13. R. Vovk, N. Vovk, A. Samoilov, I. Goulatis, A. Chroneos. Solid State Commun., 170, 6 (2013).
14. В. В. Мощалков, І. Г. Муттік, Н. А. Самарін, Ю. Д. Третяков, А. Р. Каул, І. Є. Грабой, Ю. Г. Метлін. ФНТ, 14, 988 (1988).
15. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis, A. Chroneos, V. M. Pinto Simoes. Philos. Mag., 91, 2291 (2011). https://doi.org/10.1080/14786435.2011.573705
16. N. F. Mott. Metal-insulator transitions London, CRC Press (1990), 296 p.
17. Y. A. Izyumov, E. Z. Kurmaev. Phys. Usp., 178, 1307 (2008).
18. D. H. S. Smith, R. V. Vovk, C. D. H. Williams, A. F. G. Wyatt. New J. Phys., 8, 128 (2006). https://doi.org/10.1088/1367-2630/8/8/128
19. I. N. Adamenko, K. E. Nemchenko, V. I. Tsyganok, A. I. Chervanev. Low Temp. Phys., 20, 498 (1994).
20. R. V. Vovk, C. D. H. Williams, A. F. G. Wyatt. Phys. Rev. B, 69, 144524 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144524
21. A. J. Matthews, K. V. Kavokin, A. Usher, M. E. Portnoi, M. Zhu, J. D. Gething, M. Elliott, W. G. Herrenden-Harker, K. Phillips, D. A. Ritchie, M. Y. Simmons, C. B. Sorensen, O. P. Hansen, O. A. Mironov, M. Myronov, D. R. Leadley, M. Henini. Phys. Rev. B, 70, 075317 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.075317
22. P. J. Curran, V. V. Khotkevych, S. J. Bending, A. S. Gibbs, S. L. Lee, A. Mackenzie. Phys. Rev. B, 84, 104507 (2011). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104507
23. D. De Fontaine, G. Ceder, M. Asta. J. Less Common Met., 108, 164 (1990). https://doi.org/10.1016/0254-0584(93)90189-S
24. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, A. V. Bondarenko, I. L. Goulatis, and A. Chroneos. J. Mater. Sci: Mater in Electron, 18, 811 (2007).
25. J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen. Phys. Rev. B, 51, 12911 (1995). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12911
26. N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer. J. Alloys Compd., 351, 31 (2003). http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01043-5
27. W. H. Zachariasen. Phys. Chem., 123, 134 (1926).
28. L. Pauling. Z. Kristallogr., A 69, 415 (1928).
29. D. T. Cromer. J. Phys. Chem., 61, 753 (1957).
30. H. L. Yakel. Acta Cryst., B 35, 564 (1979).
31. T. Schleid, G. Meyer. Less-Common Met., 149, 73 (1989).
32. E. Hubbert-Paletta, H. Mueller-Buschbaum. Anorg. Allg. Chem., 363, 145 (1968).
33. R. W. Grimes, G. Busker, M. A. McCoy. Ber. Bunsen. Phys. Chem., 98, 740 (1994).
34. S. K. Mishra, S. K. Samdarshi, R. K. Singh. J. Phys. Chem. Solids, 56, 999 (1995).
35. H. Mizoguchi, H. Hosono. J. Am. Ceram. Soc., 87, 1187 (2004).
36. N. Izyumov, E. Kurmaev. Usp. Fiz. Nauk, 176, 1241 (2006).
37. A. A. Bosak, I. P. Zibrov, M. G. Semenov. J. Struct. Chem., 49, 342 (2008).
38. J. P. Attfield, A. J. Williams. Physica B, 404, 2989 (2009). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104409
39. C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau. Z. Anorg. Allg. Chem., 540, 15 (1987).
40. A. A. Tsirlin, A. N. Vasiliev, I. Orobchenko, H. Nakamura, M. Taguchi. J. Mater. Chem., 20, 1008 (2010). https://doi.org/10.1039/B921746F
41. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. V. Bondarenko, Z. F. Nazyrov, N. N. Chebotaev. Low Temp. Phys., 38, 899 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4752436
42. S. Naito, M. Sano, H. Imai, T. Akiyama. Solid State Commun., 2005, 136, 100 (2005). https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.06.003
43. H. Mizoguchi, R. Shiratsuchi, T. Kimura, T. Tani. Chem. Mater., 14, 1450 (2002). https://doi.org/10.1021/cm011527u
44. M. A. Obolenskii, R. V. Vovk, N. N. Chebotaev, I. L. Goulatis. J. Appl. Phys., 110, 073920 (2011). https://doi.org/10.1063/1.3646470
45. K. E. Nemchenko, A. I. Chervanev, D. V. Moiseenko. Mater. Res. Bull., 48, 3503 (2013). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.055
46. G. J. Snyder, E. S. Toberer. Nat. Mater., 7, 105 (2008). https://doi.org/10.1038/nmat2090
47. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Materials science and technology. VCH-Publishers, Weinheim (1991), 405 p.
48. R. D. Shannon., A32, 751 (1976). https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.
49. J. B. Goodenough. J. Solid State Chem., 5, 144 (1967). https://doi.org/10.1016/0022-4596(67)90062-0.
50. H. Fjellvag, F. Gronvold. Acta Chem. Scand., 37, 745 (1983).
51. A. I. Gusev, A. A. Rempel, A. V. Kaverin. Solid State Ionics, 101, 285 (1997). https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00462-4
52. T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto. Thin Solid Films, 372, 173 (2000) https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01094-0 .

53. H. Sawada, T. Osawa, S. Motomura, H. Muta, K. Kurosaki. J. Alloys Compd., 389, 197 (2005). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.079
54. J. F. Scott, H. L. Tuller, P. S. Wang. Mater. Sci. Eng., 11, 51 (1973).
55. A. Kato, H. Nagasawa, S. Ikeda. J. Solid State Chem., 80, 123 (1989). https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90168-5
56. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis. Low Temp. Phys., 40, 456 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4870852
57. S. Hayashi, K. Asai, M. Akiyama. J. Appl. Phys., 54, 2240 (1983). https://doi.org/10.1063/1.332571
58. M. T. Anderson, K. R. Poeppelmeier. Chem. Mater., 6, 2 (1994). https://doi.org/10.1021/cm00038a002
59. Y. Yamazaki, P. H. Hor, C. W. Chu. Appl. Phys. Lett., 52, 1934 (1988). https://doi.org/10.1063/1.99335
60. D. M. Ginsberg (ed). Physical Properties of High Temperature Superconductors I. Word Scientific, Singapore (1989), 526 p.

REFERENCES

1.B. P. Stojkovic, D. Pines. Phys. Rev. B, 55, 13, 8567 (1997). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.8576
2.V. N. Zverev, D. V. Shovkun. Letters to ZhETF, 72, 2, 103 (2000) (in Russian).
3. I. A. Chaban. Physics of the Solid State, 50, 803 (2008).
4.A. A. Mamalui, L. S. Palatnik, K. V. Bednov, M. A. Obolensky, A. V. Bondarenko. Low Temp. Phys., 19, 11, 1180 (1993) (in Russian).
5.M. A. Obolenskii, R. V. Vovk, A. V. Bondarenko, N. N. Chebotaev. Low Temp. Phys., 32, 571 (2006). http://dx.doi.org/10.1063/1.2215373
6.K. Mitsen, O. Ivanenko. J. Exp. Theor. Phys., 100, 1082 (2005). https://doi.org/10.1134/1.1995792
7.I. A. Chaban. Phys. Solid State Phys., 5, 769 (2008). https://doi.org/10.1134/S1063783408050016
8.A. A. Abrikosov. Phys. Rev. B, 74, 180505 (2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.097004
9.Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi. Phys. Rev. Lett., 93, 097004 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.097004
10. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodnii, A. V. Bondarenko, I. L. Gulatis, N. N. Chebotaev. Low Temp. Phys., 33, 710 (2007). https://doi.org/10.1063/1.2746848
11. D. M. Ginsber (ed). Physical Properties of High Temperature Superconductors., World Scientific, Singapore (1990), 712 p. https://doi.org/10.1142/1023
12. T. Krekels, H. Zou, G. Tendeloo, D. Wagener, M. Buchgeister, S. Hosseini, Herzog. Physica C, 196, 363 (1992).
13. R. Vovk, N. Vovk, A. Samoilov, I. Goulatis, A. Chroneos. Solid State Commun., 170, 6 (2013).
14. V. V. Moshchalkov, I. G. Muttik, N. A. Samarin, Yu. D. Tretyakov, A. R. Kaul, I. E. Graboi, Yu. G. Metlin. Phys. Low Temp., 14, 988 (1988) (in Ukrainian).
15. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis, A. Chroneos, V. M. Pinto Simoes. Philos. Mag., 91, 2291 (2011). https://doi.org/10.1080/14786435.2011.573705
16. N. F. Mott. Metal-insulator transitions London, CRC Press (1990), 296 p.
17. Y. A. Izyumov, E. Z. Kurmaev. Phys. Usp., 178, 1307 (2008).
18. D. H. S. Smith, R. V. Vovk, C. D. H. Williams, A. F. G. Wyatt. New J. Phys., 8, 128 (2006). https://doi.org/10.1088/1367-2630/8/8/128
19. I. N. Adamenko, K. E. Nemchenko, V. I. Tsyganok, A. I. Chervanev. Low Temp. Phys., 20, 498 (1994).
20. R. V. Vovk, C. D. H. Williams, A. F. G. Wyatt. Phys. Rev. B, 69, 144524 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144524
21. A. J. Matthews, K. V. Kavokin, A. Usher, M. E. Portnoi, M. Zhu, J. D. Gething, M. Elliott, W. G. Herrenden-Harker, K. Phillips, D. A. Ritchie, M. Y. Simmons, C. B. Sorensen, O. P. Hansen, O. A. Mironov, M. Myronov, D. R. Leadley, M. Henini. Phys. Rev. B, 2004, 70, 075317 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.075317
22. P. J.Curran, V. V. Khotkevych, S. J. Bending, A. S. Gibbs, S. L. Lee, A. Mackenzie. Phys. Rev. B, 84, 104507 (2011). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104507
23. D. De Fontaine, G. Ceder, M. Asta. J. Less Common Met., 108, 164 (1990). https://doi.org/10.1016/0254-0584(93)90189-S
24. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, A. V. Bondarenko, I. L. Goulatis, and A. Chroneos. J. Mater. Sci: Mater in Electron, 18, 811 (2007).
25. J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen. Phys. Rev. B, 51, 12911 (1995). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12911
26. N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer. J. Alloys Compd., 351, 31 (2003). http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01043-5
27. W. H. Zachariasen. Z. Phys. Chem., 123, 134 (1926).
28. L. Pauling. Z. Kristallogr., A 69, 415 (1928).
29. D. T. Cromer. J. Phys. Chem., 61, 753 (1957).
30. H. L. Yakel. Acta Cryst., B 35, 564 (1979).
31. T. Schleid, G. Meyer. Less-Common Metals., 149, 73 (1989).
32. E. Hubbert-Paletta, H. Mueller-Buschbaum. Anorg. Allg. Chem., 363, 145 (1968).
33. R. W. Grimes, G. Busker, M. A. McCoy and other. Ber. Bunsen. Phys. Chem., 98, 740 (1994).
34. S. K. Mishra, S. K. Samdarshi, R. K. Singh. J. Phys. Chem. Solids, 56, 999 (1995).
35. H. Mizoguchi, H. Hosono. J. Am. Ceram. Soc., 87, 1187 (2004)
36. N. Izyumov, E. Kurmaev. Usp. Fiz. Nauk, 176, 1241 (2006).
37. A. A. Bosak, I. P. Zibrov, M. G. Semenov. J. Struct. Chem., 49, 342 (2008).
38. J. P. Attfield, A. J. Williams. Physica B, 404, 2989 (2009). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.104409
39. C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau. Z. Anorg. Allg. Chem., 540, 15 (1987).
40. A. A. Tsirlin, A. N. Vasiliev, I. Orobchenko, H. Nakamura, M. Taguchi. J. Mater. Chem., 20, 1008 (2010). https://doi.org/10.1039/B921746F
41. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. V. Bondarenko, Z. F. Nazyrov, N. N. Chebotaev. Low Temp. Phys., 38, 899 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4752436
42. S. Naito, M. Sano, H. Imai, T. Akiyama. Solid State Commun., 136, 100 (2005). https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.06.003
43. H. Mizoguchi, R. Shiratsuchi, T. Kimura, T. Tani. Chem. Mater.,14, 1450 (2002). https://doi.org/10.1021/cm011527u

44. M. A. Obolenskii, R. V. Vovk, N. N. Chebotaev, I. L. Goulatis. J. Appl. Phys., 110, 073920 (2011). https://doi.org/10.1063/1.3646470
45. K. E. Nemchenko, A. I. Chervanev, D. V. Moiseenko. Mater. Res. Bull., 48, 3503 (2013). https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.055
46. G. J. Snyder, E. S. Toberer. Nat. Mater., 7, 105 (2008). https://doi.org/10.1038/nmat2090
47. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Materials science and technology. VCH-Publishers, Weinheim (1991), 405 p.
48. R. D. Shannon., A32, 751 (1976). https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.
49. J. B. Goodenough. J. Solid State Chem., 5, 144 (1967) https://doi.org/10.1016/0022-4596(67)90062-0.
50. H. Fjellvag, F. Gronvold. Acta Chem. Scand., 37, 745 (1983).
51. A. I. Gusev, A. A. Rempel, A. V. Kaverin. Solid State Ionics, 101, 285 (1997). https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00462-4
52. T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto. Thin Solid Films, 372, 173 (2000). https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01094-0
53. H. Sawada, T. Osawa, S. Motomura, H. Muta, K. Kurosaki. J. Alloys Compd., 389, 197 (2005). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.079
54. J. F. Scott, H. L. Tuller, P. S. Wang. Mater. Sci. Eng., 11, 51 (1973).
55. A. Kato, H. Nagasawa, S. Ikeda. J. Solid State Chem., 80, 123 (1989). https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90168-5
56. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis. Low Temp. Phys., 40, 456 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4870852
57. S. Hayashi, K. Asai, M. Akiyama. J. Appl. Phys., 54, 2240 (1983). https://doi.org/10.1063/1.332571
58. M. T. Anderson, K. R. Poeppelmeier. Chem. Mater., 6, 2 (1994). https://doi.org/10.1021/cm00038a002
59. Y. Yamazaki, P. H. Hor, C. W. Chu. Appl. Phys. Lett., 52, 1934 (1988). https://doi.org/10.1063/1.99335
60. D. M. Ginsberg (ed). Physical Properties of High Temperature Superconductors I. Word Scientific, Singapore (1989), 526 p..

STRUCTURAL RELAXATION AND DIFFUSION OF THE LABILE COMPONENT IN NON-STOCHIOMETRICAL CUPRATES $ReBa_2Cu_3O_{7-\Delta}$ (Re = Y, HO) AND ASSOCIATED OXIDES (overview)

L. O. Pashchenko, O. L. Chykina, R. V. Vovk

V. N. Karazin Kharkiv NationalUniversity, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine
E-mail: liubov.pashchenko@karazin.ua

Received on April 05, 2024. Reviewed on May 21, 2024.
Accepted for publication on May 25, 2024.

The paper investigates the effect of annealing at room temperature on the electrical resistance in the ab-plane ρab(T) of $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) single crystals with oxygen deficiency. It was found that the reduction of oxygen content induces phase segregation, accompanied by the diffusion of a labile component and structural relaxation in the sample volume, confirming the critical role of oxygen deficiency in determining the structural and electrophysical properties of these materials.

Annealing at room temperature with varying oxygen deficiencies results in an expansion of the linear range of ρab(T) and a narrowing of the temperature region where the pseudogap regime occurs, highlighting the importance of oxygen concentration in forming the electronic structure. Excess conductivity follows an exponential temperature dependence over a broad temperature range, indicating the presence of nonlinear effects. The pseudogap temperature dependence is well described within the BKD-BEK crossover theory, confirming a transition between two modes of material behavior.

Replacing yttrium with holmium (Re = Ho) affects the charge distribution in the CuO planes, leading to disorder in the oxygen subsystem, which alters the electronic structure, manifesting as shifts in temperature regions corresponding to metal-insulator transitions and pseudogap anomaly. Thus, the results demonstrate that controlling the oxygen content and chemical composition of $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crystals is an effective method for managing their electrophysical properties. The obtained short-range interatomic potential values can also be used for systematic studies of the complex behavior and defect chemistry of these materials at the atomic level. The use of "atomic scale techniques" allows not only for improving the physicochemical parameters of various rare earth oxides (REO) compounds but also for validating the adequacy of numerous current theoretical studies.

Keywords: *$ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, annealing, structural relaxation, labile oxygen, pseudogap anomaly, metal-dielectric transition, accompanying oxides*