

PACS numbers: 68.47.Gh, 68.65.-k, 73.20.At, 73.40.-c, 74.72.-h, 74.78.Na

## Неоднорідне впорядкування кисневих вакансій в ітрій-барієвому купраті

В. В. Шамаєв\*, О. С. Житлухіна\*\*,\*\*\*, Н. М. Залуцька\*\*\*, К. О. Очкан\*\*\*\*

\**Донецький національний технічний університет,  
пл. Шибанкова, 2,  
85300 Покровськ, Україна*

\*\**Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України,  
просп. Науки, 46,  
03028 Київ, Україна*

\*\*\**Донецький національний університет імені Василя Стуса,  
вул. 600-річчя, 21,  
21021 Вінниця, Україна*

\*\*\*\**Київський академічний університет НАН та МОН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

На прикладі ітрій-барієвого купрату — надпровідника з високою критичною температурою показано, що полярна природа складних оксидів перехідних металів призводить до перерозподілу концентрації кисневих вакансій поблизу їхньої поверхні. В результаті цього виникає нанорозмірна область приповерхневого просторового заряду, яка відіграє роль потенціального бар'єру для носіїв заряду, що тунелюють у такий оксид.

Corresponding author: Olena Serhiyivna Zhitlukhina  
E-mail: elena\_zhitlukhina@ukr.net

\**Donetsk National Technical University,  
2 Shybankov Sqr., UA-85300 Pokrovs'k, Ukraine*

\*\**Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O. O. Galkin,  
N.A.S. of Ukraine, 46 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine*

\*\*\**Vasyl' Stus Donetsk National University,  
21 600-richchya Str., UA-21021 Vinnytsia, Ukraine*

\*\*\*\**Kyiv Academic University, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. V. Shamaev, E. S. Zhitlukhina, N. M. Zalutska, and K. O. Ochkan, Heterogeneous Ordering of Oxygen Vacancies in Yttrium-Barium Cuprate, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 6: 819–830 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.06.0819](https://doi.org/10.15407/mfint.43.06.0819).

**Ключові слова:** складні оксиди перехідних металів, кисневі вакансії, локальна неоднорідність, мемристивні ефекти.

By the example of yttrium-barium cuprate, a superconductor with a high critical temperature, we show that the polar nature of complex transition-metal oxides leads to redistribution of the oxygen vacancies concentration in the near-surface region. As a result, a nanoscale region of the surface space charge, that serves as a potential barrier for charge carriers tunnelling into such oxide, is arisen.

**Key words:** complex oxides of transition metals, oxygen vacancies, local heterogeneity, memristive effects.

(Отримано 5 квітня 2021 р.)

## 1. ВСТУП

Результати інтенсивного дослідження механізму надпровідності купратів з високою критичною температурою  $T_c$  виявили велику кількість незвичайних властивостей. До тих характерних властивостей, які можна вважати встановленими, належать  $d$ -симетрія параметра надпровідного порядку і його тісний зв'язок з антиферомагнетними спіновими флуктуаціями. Водночас до загадок, які демонструють купрати, слід віднести, насамперед, аномалії нормального стану, які виходять за межі стандартного підходу Ландау щодо спонтанного порушення симетрії, а також теорії Фермі-рідини [1].

Брак консенсусу щодо механізму надпровідності високотемпературних купратів можна здебільшого пояснити відсутністю систематичного підходу до аналізу властивостей електронної рідини, не пов'язаних з відповідною теорією Фермі-рідини. Ключовим для вирішення цього питання є пошук відповіді на питання, чому парадигма Ландау зазнає невдачі у купратах з високою  $T_c$ . На думку автора огляду [1], відповідь полягає в локалізовано-мобільному дуалізмі електронів у складних оксидах. В теорії фермієвської рідини колективні збудження виникають лише за низьких енергій, коли система знаходиться у магнетно-упорядкованій фазі або у безпосередній близькості від неї. Якщо стан системи достатньо далекий від магнетної нестабільності, єдиним низько-енергетичним збудженням залишається мандрівна (itinerant) квазічастинка з порівняно великим імпульсом. Таким чином, для системи з однією електронною зоною локалізовано-мобільний дуалізм електронів стає важливим тоді, коли ми виходимо за рамки теорії Ландау, і, як зазначено в роботі [1], саме цей принцип дозволяє зрозуміти незвичайні особливості нормального стану купратів.

У даній роботі ми використовуємо цей підхід для пояснення ще однієї неочікуваної поведінки плівок купратних сполук, а саме,

мемристивних перемикачів їхнього опору під впливом зовнішніх факторів (струму або електричної напруги), умовою яких є неоднорідність стаціонарного стану таких зразків [2–6]. Зокрема, це стосується ітрій-барієвого купрату, сполуки, що стала популярною завдяки високотемпературній надпровідності, яка виникає у ній за температур нижчих 93 К. За допомогою детальних експериментів, метою яких було встановлення фундаментальної природи явища високотемпературної надпровідності, фізичні властивості цього матеріалу стали дуже добре відомими, і це дозволило нам використати його як модельний об'єкт для аналізу мемристивних ефектів [7, 8]. У даній роботі ми зосередимось на питанні, чому в плівці купрату виникає нерівномірний розподіл електричного потенціалу, який своєю чергою обумовлює суттєву залежність електричного заряду мобільних електронів від координати.

Велика мінливість провідних властивостей оксидів перехідних металів (від ізолювальної до надпровідної поведінки) дозволяє використовувати їх у мемристивних пристроях [4, 5]. Відомо, що вакансії кисню відіграють вирішальну роль у мікроструктурних, електричних та оптичних властивостях киснево-збіднених оксидів, а головною стратегією регулювання їхньої провідності є зміна концентрації таких вакансій [6]. Використовуючи такий підхід, ми демонструємо наявність неоднорідного розподілу кисневих вакансій поблизу вільної поверхні ітрій-барієвого купрату навіть у рівноважному стані і, як наслідок, резистивне перемикання контактів плівки перовськіту з металевим електродом, відоме, зокрема, для купратів, манганітів та інших кисневих сполук.

## 2. РІВНОВАЖНИЙ РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ПОВБИЗУ ПОВЕРХНІ ІТРІЙ-БАРІЄВОГО КУПРАТУ

Хімічна формула ітрій-барієвого купрату має наступний вигляд  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$  (YBCO) з довільним параметром  $c$ , який може змінюватися від нуля до одиниці. Будемо розглядати цей матеріал як багатоконпонентну сполуку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  з кисневими вакансіями, число яких у перерахунку на одну елементарну комірку становить  $0 < c < 1$ . За концентрацій вакансій вище  $c = 0,7$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$  — антиферомагнетний ізолятор, а нижче  $c = 0,7$  — провідник. Коли  $c < 0,65$ , в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$  виникає надпровідність, причому оптимум досягається за концентрацій  $c < 0,3$ . Зауважимо, що границі цих ділянок не є строго фіксованими, а залежать (хоча і не дуже суттєво) від умов приготування зразка. Якщо  $c = 1$ , тоді кисень відсутній в  $\text{Cu-O}$  ланцюжках вздовж осі  $b$ , структура YBCO є тетрагональною, а сам оксид непровідним.

Незважаючи на великий обсяг експериментальних і теоретичних досліджень, природа високотемпературної надпровідності в купра-

тах залишається загадковою [1]. До того ж головною проблемою, як зазначалося вище, є саме нормальний стан цих матеріалів, які знаходяться поблизу переходу в стан електронної локалізації, коли відповідно до правила Іоффе–Регеля довжина вільного пробігу  $l$  у провіднику є меншою за де-бройлівську довжину хвилі електрона (тобто  $k_F l < 1$ ,  $k_F$  — фермієвське хвильове число), хоча температурна поведінка опору таких матеріалів залишається металевою (зростає зі збільшенням температури). Іншими словами, купрати представляють собою швидше ізолятори (у даному випадку, йонні кристали) з деякою кількістю вільних квазічастинок (у даному випадку, дірок) порівняно невеликої густини [9]. Можна вважати, що ці квазічастинки локалізовані поблизу відповідних йонів і є мобільними завдяки перескокам від одного вузла до іншого. Роль підсистеми рухливих дірок зводиться, зокрема, до забезпечення локальної електрично нейтральної плівки YBCO у тому випадку, коли розподіл електричного потенціалу поблизу її вільної поверхні стає неоднорідним. Зауважимо, що останній фактор є ключовим для аналізу атомної та електронної структури поверхонь оксидів перехідних металів і утворених ними контактів з іншими матеріалами [6]. Дійсно, ідеальна поверхня оксиду з полярними хімічними зв'язками, що мають постійний електричний дипольний момент через розбіжність центрів тяжіння негативного заряду електронів і позитивного ядерного заряду, не може перебувати у стані рівноваги внаслідок некомпенсованості дипольного моменту атомного шару.

Для того, щоб проілюструвати можливість застосування останнього принципу до купратів, розглянемо як приклад площину (001) в перовскітних структурах із загальною формулою  $ABO_3$ , де чергуються шари AO і  $BO_2$ . Формально валентність Оксигену — це  $O^{+2}$ , і для збереження електричної нейтральності всієї структури можливі такі комбінації катіонів A і B:  $A^{4+}$  і  $B^{2+}$ ,  $A^{3+}$  і  $B^{3+}$ ,  $A^{2+}$  і  $B^{4+}$ ,  $A^{1+}$  і  $B^{5+}$ . У випадку допування  $ABO_3$  у одного з катіонів (зокрема, міді в купратах) може з'явитися ще й дробова валентність через те, що валентності одного і того ж хімічного елемента у різних середовищах можуть бути різними.

Якщо ми маємо справу зі сполукою  $A^{2+} + B^{4+} + 3O^{2-}$  (наприклад,  $SrTiO_3$ ), то в ній площини AO і  $BO_2$  електрично нейтральні, і ніяких проблем в контактах такого матеріалу, скажімо з металами, не виникає. Однак в  $A^{3+} + B^{3+} + 3O^{2-}$  перовскітах (наприклад,  $LaTiO_3$  або  $LaAlO_3$ ), атомні площини мають дипольний момент. Якщо, наприклад, площини  $A^{2+} + O^{2-}$  і  $B^{3+} + 2O^{2-}$  знаходяться в безпосередньому контакті, тоді для збереження електричної нейтральності в районі інтерфейсу неминуча його перебудова, яка може відбуватися за двома сценаріями — або атомна перебудова за рахунок появи поблизу інтерфейсу кисневих вакансій, або перерозподіл мобільних електронів між двома шарами, що нейтралізує надмірний заряд в

одній площині, а в іншій — валентність катіона стає дрібною [9]. Ці зміни будуть відбуватися у надтонкій контактній області порядку декількох атомних шарів.

Основна вимога, що має виконуватись у контактах купратів з металами, полягає в електростатичній нейтральності даної сполуки всередині метал-оксидного контакту. Вона означає, що стехіометричні відношення окремих точкових дефектів в об'ємі йонної сполуки повинні збігатися з його хімічною формулою, хоча поблизу поверхні вони можуть порушуватися, в результаті чого будуть переважати дефекти з меншою енергією утворення, що призведе до виникнення області просторового заряду  $\rho$  в приповерхневій області ітрій-барієвого купрату.

На нашу думку, причину утворення термічних дефектів у YBCO-шарі зумовлено процесом його виготовлення. Технологія, яку використовують різні автори, передбачає відпал плівок ітрій-барієвого купрату за високої температури протягом досить тривалого часу. Енергії утворення точкових дефектів у подібних структурах становлять декілька електрон-вольт [9], тобто понад  $10^4$  К. Отже, кількість термічних дефектів, хоча і вкрай мала згідно закону Арреніуса, але все ж може помітно порушити умову електричної нейтральності в глибині зразка.

Задовольнити вимогу  $\rho_0 \equiv 0$  у точці, відстань якої до краю набагато перевершує довжину екранування, можна тільки, якщо значення електричного потенціалу  $\phi_0$  в ній відмінне від нуля  $\phi_0 \neq 0$  [9]. Після досить швидкого охолодження зразка до низьких температур просторова залежність  $\phi(\mathbf{r})$  «заморожується» через експоненціально малу ймовірність появи або зникнення дефектів кристалічної структури за таких температур. З цієї причини навіть у разі відсутності зовнішнього поля стаціонарний розподіл електричного потенціалу буде просторово залежним, а саме, поблизу поверхні плівки з'явиться градієнт потенціалу, отже, і просторовий заряд.

Електричне поле, що виникає у приповерхневій області, буде впливати на кисневі вакансії, енергія утворення яких найменша, в результаті чого виникне стаціонарний розподіл  $c_{in}(\mathbf{r})$ . Висловлені вище міркування повністю узгоджуються з ідеєю про роль термічно збуджених вакансій в йонних кристалах, див. відповідні посилання у роботі [9], проте у нашому випадку є одна додаткова обставина, яку слід брати до уваги, а саме, присутність хоча і локалізованих у вузлах, проте все ж мобільних дірок, число яких в рівноважному і оптимально допованому YBCO в перерахунку на одну площину  $\text{CuO}_2$  становить 0,2 [9], тобто 0,4 дірки на елементарну комірку.

Під час розрахунку рівноважного розподілу електричного потенціалу  $\phi_{in}(\mathbf{r})$  обмежимося квазіодновимірним наближенням, вважаючи, що всі основні характеристики купрату з вільною межею належать тільки від координати, спрямованої по нормалі до його по-

верхні. Введемо просторово залежні концентрації поодиноких вакансій  $c_X(x)$  для окремих йонів, що утворюють структуру YBCO, де  $X$  характеризує місце розташування дефекту в кристалічній ґратниці, і визначимо величину локальної густини заряду  $\rho(x)$  в однорідному зразку за допомогою співвідношення [9]

$$\rho = (-e)[z_{Op}c_{Op} + z_{Oa}c_{Oa} + z_{Oc}c_{Oc} + z_Yc_Y + z_{Ba}c_{Ba} + z_{Cu_c}c_{Cu_c} + z_{Cu_p}c_{Cu_p}], \quad (1)$$

де

$$c_X(x) = n_X \exp\left(-\frac{E_X - z_X e\varphi(x)}{k_B T}\right), \quad n_X = k_X N,$$

$k_X$  — кількість йонів  $X$  в одній формульній одиниці,  $N = 5,7 \cdot 10^{21}$  — кількість формульних одиниць в одиниці об'єму ( $\text{см}^{-3}$ ),  $E_X$  і  $z_X$  — енергія утворення вакансії на місці  $X$ -го йона і її заряд,  $\varphi(x)$  — електростатичний потенціал, який змінюється у просторі. Зауважимо, що відповідно до кристалічної структури YBCO-сполуки [6] енергії, необхідні для створення термічних вакансій, залежать не тільки від типу йона, але і від місця його розташування в елементарній комірці. З цієї причини, як і у роботі [9], ми виділяємо йони Купруму, що знаходяться в площині з валентністю  $+2$  ( $\text{Cu}_p$ ;  $k_{\text{Cu}_p} = 2$ ) і в ланцюгах з валентністю  $+1$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  та  $+2$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Cu}_c$ ;  $k_{\text{Cu}_c} = 1$ ), а також йони Оксигену в площині із зарядом  $1$ , отже, валентністю, яка визначається за умови електричної нейтральності ( $\text{O}_p$ ;  $k_{\text{O}_p} = 4$ ;  $z_{\text{O}_p} = -2$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  та  $z_{\text{O}_p} = -1,75$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), йони апексного Оксигену з валентністю  $-2$  ( $\text{O}_a$ ;  $k_{\text{O}_a} = 2$ ) і в ланцюгах с валентністю  $-2$  ( $\text{O}_c$ ;  $k_{\text{O}_c} = 1$ ). Крім того, маємо  $z_Y = 3$ ;  $k_Y = 1$  і  $z_{\text{Ba}} = 2$ ;  $k_{\text{Ba}} = 2$ . Водночас повна електрична нейтральність в об'ємі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  реалізується за рахунок того, що через екранування дірками ефективна валентність кисню в площині знижується від  $-2$  до  $-1,75$ . Зі збільшенням концентрації с кисневих вакансій  $\text{Cu}-\text{O}$  ланцюжки вздовж осі  $b$  починають руйнуватися, кристалічна структура з орторомбічної перетворюється в тетрагональну за  $c < 0,6$ , і надпровідність, а потім і провідний стан зникають. Підкреслимо ще раз, що саме змінна валентність атомів Купруму в ланцюжках і наявність рухливих носіїв заряду забезпечують електричну нейтральність зразка за різних концентрацій кисневих йонів. Частина дірок, основних носіїв заряду в провідній фазі ітрій-барієвого купрату, стають мобільними, і у разі неоднорідного розподілу потенціалу їхню локальну концентрацію  $c_{\text{hole}}(x)$  відповідно до вищезазначеного визначають величиною потенціалу  $\varphi(x)$

$$c_{\text{hole}}(x) = n_{\text{hole}} \exp\left(-\frac{e(\varphi(x) - \varphi_0)}{k_B T}\right), \quad (2)$$

де в області оптимального допущання  $c_{\text{hole}} \approx 0,4N$ .

Оскільки електричний потенціал визначено з точністю до довільної сталої, то його можна вважати рівним нулю на інтерфейсі з вакуумом у точці  $x = d$ . За допомогою стандартної програми GULP у роботі [9] було розраховано значення  $E_x$  для різних йонів, що утворюють  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  і  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  структури. Одночасно вважалося, що на їхній поверхні  $\varphi(x = d) = 0$ . У першому випадку найменшою була енергія  $E_{\text{Cu}} = 0,96$  еВ, а у другому —  $E_{\text{O}_p} = 3,56$  еВ [9]. Критична температура плівок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$  зазвичай відрізняється від максимальної  $T_c^{\text{max}} = 93$  К для цієї сполуки всього лише на декілька відсотків [7]. Тому ми вважаємо для визначеності, що концентрація кисневих вакансій на відстанях, далеких від вільної поверхні метал-оксидної сполуки  $c_0 \approx 0,24$ . Таким чином, ефективний заряд йонів кисню у площині  $ab$  дорівнює  $-1,87$ . Вважаємо також, що наші плівки незначно відрізнялися за своїми електронними властивостями від повністю допованих  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Використавши дані для  $E_x$  з роботи [9] і прирівнявши  $\rho$  в (2) нулю, знаходимо, що за температури відпаду 800 К електричний потенціал у точках, досить віддалених від інтерфейсу з металом,  $\varphi_0 = 0,197$  В.

Таким чином, у рівноважному стані за 800 К навіть у тому випадку, коли зовнішнє електричне поле відсутнє, всередині YBCO існує градієнт електричного потенціалу. У типових металах глибина такого шару була би дуже малою через екранування поля рухомими електронами. Однак в метал-оксидних сполуках це не так, оскільки внутрішнє електричне поле  $E(x) = -d\varphi(x)/dx$  призводить до переміщення всередині них заряджених дефектів, з яких найрухливішими є кисневі вакансії. Цей ефект, який зазвичай називають електричною міграцією, пов'язують з наявністю в матеріалі дрейфового (прямий вплив електричного поля на дефект) і дифузійного (наявність градієнта концентрації вакансій) потоків. Що стосується першого, то, взагалі кажучи, всередині ідеального провідника чинне електричне поле дорівнює нулю через його екранування рухливими носіями струму. Однак це твердження не виконується поблизу кристалічних дефектів, що, власне, і призводить до кінцевого опору зразка.

### 3. ЕФЕКТИ ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЇ У ПЛІВКАХ ІТРІЙ-БАРІЄВОГО КУПРАТУ

У теорії електроміграції силу, що діє на дефект, записують у вигляді  $\mathbf{F} = q^* \mathbf{E}$ , де  $q^*$  — ефективний заряд дефекту, який є запевне меншим за добуток номінальної валентності дефекту на елементарний електричний заряд і фактично є припасувальним параметром в теорії. Під дією сили  $F(x)$  виникає дрейфовий потік вакансій  $J_{\text{drift}}(x) = c(x)v_E(x)$ , де дрейфова швидкість  $v_E(x) = \mu F(x)$  з  $\mu = D/(k_B T)$  — рухливістю вакансій (використано співвідношення Ейнштейна).

Крім цього, існує ще і дифузний потік, пропорційний градієнту концентрації вакансій  $J_{\text{drift}}(x) = -D(dc(x)/dx)$ , тут і вище  $D$  — відповідний коефіцієнт дифузії. У стаціонарному стані у разі відсутності зовнішнього електричного поля повний потік має дорівнювати нулю  $J_{\text{drift}}(x) \equiv 0$ . З цієї умови знаходимо, що рівноважний розподіл кисневих вакансій у купраті з вільною межею має задовольняти рівнянню

$$\frac{dc_{\text{in}}(x)}{dx} = \frac{q^* c_{\text{in}}(x)}{k_B T} E_{\text{in}}(x). \quad (3)$$

Рівняння (3) легко інтегрувати, використавши граничні умови для концентрації вакансій  $c_0 \approx 0,24$  і з урахуванням того, що  $\phi_0 = 0,197$  В:

$$c_{\text{in}}(x) = 0,24 \exp\left(\frac{q^* \phi_0 - \phi_{\text{in}}(x)}{k_B T}\right). \quad (4)$$

З (4) випливає, що концентрація кисневих вакансій, яка відповідає оптимальному допуванню у глибині півки YBCO, зростає у напрямку до його поверхні ( $x = d$ ), де  $\phi_{\text{in}}(d) = 0$ , а  $c_{\text{in}}(x) = 0,24 \exp(q^* \phi_0 / (k_B T))$ . Як було зазначено вище, на нашу думку, встановлення рівноважного розподілу  $c_{\text{in}}(x)$  відбувається у процесі виготовлення півки ітрій-барієвого купрату під час її відпалу в атмосфері кисню за температур, коли стає можливим утворення дефектних станів. Після охолодження до температури порядку  $T_c$  киснева підсистема «заморожується», і цей стан стає початковим для розрахунку вольт-амперних характеристик контакту купрату з металом.

Щоб знайти рівноважний розподіл електричного потенціалу  $\phi_{\text{in}}(x)$ , треба розв'язати рівняння (3) спільно з рівнянням Пуассона самоузгодженим чином:

$$\frac{d^2 \phi_{\text{in}}(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon(x)} \rho_{\text{in}}(x). \quad (5)$$

Тут  $\varepsilon(x)$  — відносна діелектрична проникність, яка у сполучі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  дорівнює 5,2, а в оптимально допованому ітрій-барієвому купраті уздовж осі  $c$  — приблизно 30 [10], тобто змінюється у просторі відповідно до змін концентрації кисневих вакансій  $\rho_{\text{in}}(x)$  згідно (1), де всі параметри залежать від локальної концентрації  $c_{\text{in}}(x)$ .

Надалі ми припускаємо, що властивості однорідних метал-оксидних сполук  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-c}$  для різних  $c$ , які реалізуються в об'ємі, будуть справедливими і в локально неоднорідній системі. Інакше кажучи, вважаємо, що визначальним параметром у всіх просторово залежних співвідношеннях є локальна концентрація кисневих ва-

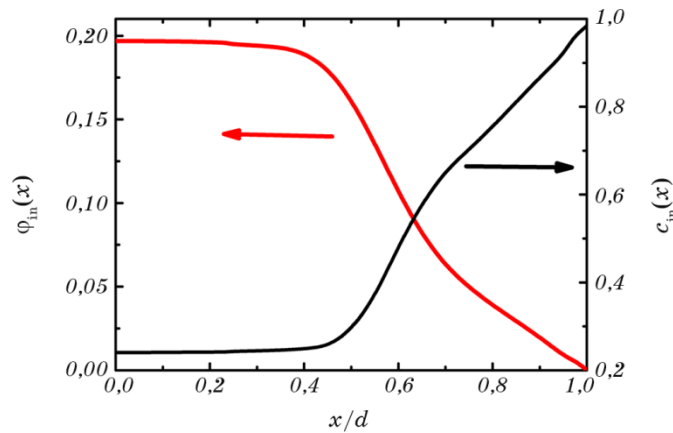


кансій  $c(x)$ , а надлишкова (порівняно з початковою  $c_0 \approx 0,24$ ) концентрація кисневих вакансій повністю компенсується локальною зміною валентності міді, а також зміною ефективного заряду частини йонів кисню  $z_{Op}$ . На жаль, для того, щоб розрахувати кількісно профіль  $\varphi_{in}(x)$ , необхідно знати енергії утворення дефектів в допованій сполуці  $YBa_2Cu_3O_{7-c}$  для всіх  $c$ , а не тільки  $c = 0$  і  $c = 1$ , як це зроблено у роботі [9], що є надзвичайно складним завданням з недостатньо контрольованими результатами. Тому ми обмежимося реальною оцінкою виду функції  $\varphi_{in}(x)$ , для чого лінійно екстраполюємо енергії утворення дефектів  $E_x$ , концентрації рухливих дірок, ефективний заряд  $z_{Op}$  і діелектричну проникність між їхніми відомими значеннями [9] для двох граничних випадків  $c = 0$  і  $c = 1$ :

$$\begin{aligned} E_Y &= (12,71 + 1,71c) \text{ eВ}, & E_{Ba} &= (4,25 - 0,19c) \text{ eВ}, \\ E_{Cu_c} &= (4,23 - 3,27c) \text{ eВ}, & E_{Cu_p} &= (5,68 + 1,24c) \text{ eВ}, \\ E_{Op} &= (3,56 + 0,09c) \text{ eВ}, & E_{Oc} &= 4,22 \text{ eВ}, & E_{Oa} &= (4,48 + 2,37c) \text{ eВ}, \\ n_{Oc} &= cN, & n_{hole} &= 0,5(1 - c)N, & \varepsilon &= 30 - 25c. \end{aligned} \quad (6)$$

За концентрацій, що відповідають провідній фазі, вважаємо  $z_{Cu_c} = 2$  і  $z_{Op}(x) = 0,25(7 + 2c(x))$ , а за  $c(x) > 0,5$  і у фазі діелектрика  $z_{Cu_c} = 1$  і  $z_{Op} = 2$ . Невідомий параметр  $q^*$  покладемо рівним  $0,5e$ , після чого вирішимо систему рівнянь (4) і (6) на відріжку від  $x = 0$  до  $x = d$  з урахуванням (6) та граничних умов  $\varphi_{in}(0) = 0,2 \text{ eВ}$  і  $\varphi_{in}(d) = 0$ .

Спочатку якісно оцінимо характерний масштаб довжини, на якому відбувається зміна  $\varphi_{in}(x)$ . Зазвичай таким масштабом вважають довжину екранування Томаса–Фермі  $\lambda_{TF}$  в оптимально допованій сполуці YBCO, яку розраховують за стандартною формулою з урахуванням концентрації мобільних дірок (4). Хоча ця концентрація істотно менша, її все ж таки можна порівняти з подібною величиною у звичайних металах, тому традиційно вважають, що  $\lambda_{TF}$  має порядок декількох ангстрем, і, значить, поверхневий заряд, як і основні зміни електричного потенціалу зосереджені в межах однієї-двох кристалічних комірок, прилеглих до інтерфейсу YBCO з металом. Однак це твердження, взагалі кажучи, невірне, оскільки до цього не враховано зміну концентрації кисневих вакансій поблизу інтерфейсу (3). З цієї формули випливає, що внутрішнє електричне поле у плівці оптимально допованого купрату виштовхує кисневі вакансії до поверхні. Збіднений киснем приповерхневий шар переходить у діелектричний стан з дуже слабким екрануванням заряду. У результаті цього реальна просторова область, на якій електричний потенціал змінюється від нуля до  $\varphi_0 = 0,197 \text{ В}$ , не обмежена однією-двома елементарними комірками, а навпаки істотно перевершує цю величину. Кількісні розрахунки залежності  $\varphi_{in}(x)$ , наведені на рис. 1 для YBCO плівки товщиною 200 нм, підтверджують ці які-



**Рис. 1.** Рівноважний розподіл електричного потенціалу  $\varphi_{in}(x)$  і концентрації кисневих вакансій  $c_{in}(x)$  в YBCO плівці товщиною  $d = 200$  нм; параметр  $q^* = 0,5e$ .

**Fig. 1.** Equilibrium distribution of the electric potential  $\varphi_{in}(x)$  and oxygen vacancies concentration  $c_{in}(x)$  in a YBCO film with a thickness  $d = 200$  nm; the parameter  $q^* = 0,5e$ .

сні міркування.

Особливість даних розрахунків полягала у тому, що валентність міді і ряд інших властивостей купрату радикально змінюються поблизу  $c_{in} \sim 0,5-0,6$ , тому спочатку розраховували поведінку концентрації кисневих вакансій  $c_{in}(x)$  для значень аргументу  $x$ , які відповідають  $c_{in} > 0,6$  і  $c_{in} < 0,4$ , а потім криву  $c_{in}(x)$  екстраполювали на відсутню ділянку між ними. Нарешті, за допомогою отриманої таким чином  $c_{in}(x)$ , ми знаходили функцію  $\varphi_{in}(x)$  за формулою (3).

#### 4. ВИСНОВКИ

На відміну від стандартного підходу, який передбачає появу поверхневого заряду на масштабах порядку параметра кристалічної ґратниці YBCO, наш аналіз показує, що суттєві зміни електричного потенціалу відбуваються на відстанях порядку десятків нанометрів від вільної поверхні купрату. У результаті концентрація кисневих вакансій, а, значить, і властивості матеріалу стають вкрай неоднорідними в міру наближення до поверхні, поблизу якого виникає тонкий прошарок недодопованої метал-оксидної сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-c}$  з  $c \leq 1$ , яка, своєю чергою, є антиферомагнетним діелектриком. Наявність такого нанорозмірного непровідного шару поблизу вільної поверхні ітрій-барієвого купрату є основним результатом даної роботи, який може бути перевірено експериментально за допомогою

контактних електричних вимірювань.

До того ж слід зауважити, що сам факт виникнення в YBCO приповерхневого шару, збідненого киснем, відомий вже майже тридцять років і його завжди пов'язували із сильною деградацією приповерхневої області купрату як у контактах з металом, так і з вакуумом, обумовленої технологічними факторами. Одним із доказів дифузійних процесів був вимір контактного опору відразу ж після створення гетероструктури метал–YBCO. Виявилось [11], що цей опір безперервно збільшувався — спочатку дуже різко, а потім через 100–200 секунд порівняно повільно — аж до відносного насичення через 1000–1500 секунд, причому ефект різко зменшувався зі зниженням температури експерименту і ставав дуже слабким нижче 200 К. Інший приклад — відповідні ємнісні виміри, які демонстрували зменшення діелектричної проникності з характерним часом, що дорівнював 180 секунд [12]. Наші розрахунки показують, що ці процеси пов'язані не з недосконалістю одержуваних зразків, як це зазвичай передбачалося, а з перерозподілом кисневих йонів (відходом з прилеглої до поверхні зони). Наявністю такої приповерхневої зони, збідненої киснем, можна пояснити також виявленням двох і більше енергетичних щілин у тунельних характеристиках ітрій-барієвого купрату, аномально широкі і низькі потенційні бар'єри, які природним чином виникають на поверхні купрату, незвичайну лінійну залежність диференційної провідності від напруги  $\sigma(V) = \text{const} \cdot |V|$  [13], яка, імовірно, є результатом непружного тунелювання електронів через антиферромагнетний діелектричний прошарок, появу аномального заглиблення диференційної провідності в тунельних характеристиках високотемпературних надпровідників з перовскітною структурою [14], а також посилений  $1/f$  шум у перовскітних зразках [15].

Одержані у даній роботі висновки стосовно сильної локальної залежності питомого електричного опору плівок купратів мають важливе значення для конструювання надпровідних мереж із контрольованим переносом квантової інформації на основі високотемпературних надпровідників [16].

Дослідження виконано в рамках програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України, проект № 0120U102059.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. Li, arXiv:2103.13595 (2021).
2. F. Caravelli and J. P. Carbajal, *Technologies*, **6**, No. 4: 118 (2018).
3. L. Chua, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, No. 10: 42 (2014).
4. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature*, **453**, No. 7191: 80 (2008).
5. D. Panda, P. P. Sahu, and T. Y. Tseng, *Nanoscale Res. Lett.*, **13**, No. 1: 8 (2018).

6. M. Reiner, T. Gigl, R. Jany, G. Hammerl, and C. Hugenschmidt, *Phys. Rev. B*, **97**, No. 14: 144503 (2018).
7. T. Plecenik, M. Tomášek, M. Belogolovskii, M. Truchly, M. Gregor, J. Noskovič, M. Zahoran, T. Roch, I. Boylo, M. Špankova, Š. Chromik, P. Kúš, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **111**: 056106 (2012).
8. M. Truchly, T. Plecenik, E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, M. Dvoranova, P. Kus, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **120**, No. 18: 185302 (2016).
9. H. Su and D. O. Welch, *Supercond. Sci. Tech.*, **18**, No. 1: 24 (2004).
10. A. Gurevich and E. A. Pashitskii, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 13878 (1998).
11. M. Grajcar, A. Plecenik, M. Darula, and Š. Beňačka, *Solid State Comm.*, **81**, No. 2: 191 (1992).
12. G. L. Larkins Jr., Q. Lu, W. K. Jones, R. J. Kennedy, and G. Chern, *Physica C: Supercond.*, **173**, Nos. 3–4: 201 (1991).
13. A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, S. Takács, A. Matthes, M. Zuzcak, and Š. Beňačka, *Physica C: Supercond.*, **301**, Nos. 3–4: 234 (1998).
14. E. Zhitlukhina, I. Devyatov, O. Egorov, M. Belogolovskii, and P. Seidel, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 58 (2016).
15. X. D. Wu, B. Dolgin, G. Jung, V. Markovich, Y. Yuzhelevski, M. Belogolovskii, and Ya. M. Mukovskii, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 24: 242110 (2007).
16. E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, and P. Seidel, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **28**, No. 4: 1700205 (2018).