

# СУПЕРПОЗИЦИОННАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ: ПЕРЕДОПИРОВАННЫЙ РЕЖИМ

*Н. О. Голосова<sup>a</sup>, В. И. Бобровский<sup>a</sup>, Э. Б. Митберг<sup>a,b</sup>,  
А. А. Подлесняк<sup>a,c</sup>, И. Л. Ждахин<sup>a</sup>, А. В. Мирмельштейн<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

<sup>c</sup> *Швейцарский федеральный технологический институт, Институт Пауля Шеррера  
CH-5232, Виллиген, Швейцария*

Поступила в редакцию 13 декабря 2001 г.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов показывают, что спектры кристаллического поля высокотемпературных сверхпроводников  $R_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{x\approx 7}$  ( $R = Ho, Er; 0 < y < 0.25$ ) состоят из двух спектральных компонент, связанных соответственно с оптимально допированными и передопированными кластерами. Увеличение концентрации кальция не влияет на локальную плотность носителей заряда в кластерах, а изменяет концентрацию самих кластеров и, следовательно, спектральные веса компонент спектров. В свете такой «двухфазной» картины, экспериментально обнаруженной ранее в купратных сверхпроводниках при уровнях допирования ниже оптимального, при увеличении концентрации носителей заряда происходит плавный переход (кроссовер) из недоопированного режима в передопированный. Полученные результаты показывают, однако, что эти две области фазовой диаграммы качественно различаются характером распределения заряда в ответственных за сверхпроводимость плоскостях  $CuO_2$ .

PACS: 71.27.+a, 71.70.Ch, 74.25.Jb, 74.72.Jt

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени предполагалось, что сверхпроводимость в купратах возникает в однородной электронной системе посредством, например, магнитного механизма сверхпроводящего спаривания. Однако в последние годы появились многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о пространственных зарядовых и спиновых неоднородностях и связанных с ними решеточных эффектах в купратах [1–11]. Принимая во внимание эти данные, Шнайдер и Келлер недавно показали, что аномальную зависимость изотоп-эффекта от уровня допирования в купратах можно понять, рассматривая переход сверхпроводник–диэлектрик

как двумерный квантовый фазовый переход в неоднородной системе, критическая точка которого зависит не только от концентрации носителей заряда, но и от массы ионов [11]. Этот результат подтверждает точку зрения, согласно которой зарядовые и спиновые неоднородности, возникающие при низком уровне допирования в результате сильных электрон-электронных и электрон-решеточных взаимодействий, существенным образом определяют свойства купратов и влияют на возникновение сверхпроводимости в них. В связи с этим несомненный интерес представляет экспериментальное изучение пространственного распределения индуцированных допированием зарядов в ответственных за сверхпроводимость плоскостях  $CuO_2$ .

Потенциал кристаллического поля на узле редкоземельного иона, входящего в состав купрата и

\* E-mail: neutron@imp.uran.ru

расположенного между двумя соседними плоскостями  $\text{CuO}_2$ , определяется пространственным распределением и величиной окружающего редкоземельный ион электрического заряда. Следовательно, измеряемый с помощью неупругого рассеяния нейтронов спектр кристаллического поля редкоземельного иона оказывается идеальным методом изучения процессов допирования медь-кислородных перовскитов носителями заряда. С помощью метода нейтронной спектроскопии удалось непосредственно наблюдать и количественно описать механизм переноса заряда от цепочек  $\text{CuO}$  к сверхпроводящим плоскостям  $\text{CuO}_2$  при допировании, получить уникальную информацию об образовании кластеров, свидетельствующих о явлении «фрустрированной фазовой сепарации», а также о симметрии сверхпроводящего параметра порядка [12–16].

Явление фрустрированной фазовой сепарации отражает значительное различие между усредненной по объему образца и локальной плотностью заряда вблизи допирующего узла. Это различие проявляется в суперпозиционной структуре спектров кристаллического поля, разные спектральные компоненты которых могут быть соотнесены с разными локальными конфигурациями в окружении редкоземельных ионов, сосуществующими в образце, а спектральные веса компонент определяются вероятностью обнаружения данной конфигурации при заданном уровне допирования [12, 14]. Однако в настоящее время образование кластеров при допировании высокотемпературных купратов надежно установлено методом нейтронной спектроскопии только в соединениях  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{R}$  — редкоземельный элемент) с  $\text{R} = \text{Er}$ , причем допирование достигалось изменением содержания кислорода ( $6 < x < 7$ ) [12, 14]. Известно, что допирование в 123-системах возможно не только за счет варьирования содержания кислорода (внеплоскостное допирование), но и при легировании катионной подрешетки, например, при частичном замещении ионов  $\text{R}^{3+}$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  (плоскостное допирование) [17]. Подстановками кальция систему можно перевести в передопированный режим, характеризующийся уменьшением критической температуры  $T_c$  с ростом концентрации электронных дырок, и тем самым расширить диапазон исследований.

В данной работе проведено нейтронно-спектроскопическое исследование влияния плоскостного допирования на тонкую структуру спектров кристаллического поля передопированного соединения  $\text{Ho}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$ . Гольмиевая система выбрана нами потому, что в орторомбической фазе

спектр кристаллического поля ионов  $\text{Ho}^{3+}$  состоит только из синглетов, а это дает возможность более однозначной интерпретации экспериментальных спектров неупругого рассеяния нейтронов. При анализе результатов использовались полученные ранее данные по неупругому рассеянию нейтронов на  $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$  [18, 19]. Спектры кристаллического поля для обоих соединений,  $\text{Ho}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и  $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $6 < x < 7$ ), надежно установлены во всей области кислородной стехиометрии  $6 < x < 7$  [13, 15]. Как показано ниже, совместный анализ нейтронно-спектроскопических данных для гольмиевой и эрбиевой систем позволяет утверждать, что, во-первых, эффект фрустрированной фазовой сепарации не зависит от способа допирования (плоскостное или внеплоскостное допирование), и, во-вторых, что кластеры с различной концентрацией носителей заряда сохраняются и в глубоко передопированном режиме с  $T_c = 56$  К, хотя характер распределения заряда в плоскостях  $\text{CuO}_2$  качественно изменяется в окрестности оптимального уровня допирования.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы  $\text{Ho}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$  ( $y = 0, 0.1, 0.25$ ) были приготовлены по стандартной технологии из особо чистых оксидов  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  и карбонатов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ . Стехиометрические смеси исходных реагентов отжигались в динамическом форвакууме при постепенном повышении температуры от  $820^\circ\text{C}$  до  $850^\circ\text{C}$  в течение 20 ч до полного разложения карбонатов. Дальнейший синтез проводился на воздухе при температурах  $900\text{--}960^\circ\text{C}$  в течение 80 ч с несколькими промежуточными гомогенизациями. После этого образцы отжигались в потоке кислорода при  $1000^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов, а затем медленно охлаждались также в потоке кислорода до  $350^\circ\text{C}$ . Такая процедура минимизирует появление примесей  $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_8$ , способствует наиболее полному замещению кальцием именно редкоземельных позиций в решетке, а также позволяет добиться однородного распределения кислорода по образцу с концентрацией близкой к  $x = 7$  [20]. Фазовая чистота продуктов синтеза контролировалась с помощью рентгеновской дифракции.

Сверхпроводящие свойства полученных образцов проверялись с помощью измерений магнитной восприимчивости на переменном токе и элект-

тросопротивления на постоянном токе стандартным четырехконтактным методом, а кристаллическая структура образцов определялась с помощью нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения. Подробно эти результаты опубликованы в работе [21]. Измерения АС-восприимчивости показали, что зависимость  $T_c$  от концентрации кальция  $y$  ( $T_c \approx 92, 71$  и  $56$  К соответственно для  $y = 0, 0.1, 0.25$ ) согласуется с результатами других групп [18, 20]. Абсолютные величины и температурные зависимости электросопротивления подтверждают, что образцы с кальциевыми замещениями находятся в передопированном режиме [21]. (Отметим, что измерения статической магнитной восприимчивости, часто используемые для подтверждения передопированного режима, неприменимы в данном случае, так как доминирующий вклад редкоземельного иона в восприимчивость маскирует отсутствие псевдощели, что является одним из отличительных признаков передопированного режима.) Согласно данным структурной нейтронографии, подстановки кальция приводят к некоторому увеличению параметра решетки  $c$  и уменьшению степени орторомбичности  $s = 2(b - a)/(a + b)$ , где  $a$  и  $b$  — параметры решетки, а химический состав образцов (по результатам профильного анализа дифракционных картин) может быть записан как  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95(1)}$ ,  $\text{Ho}_{0.904(6)}\text{Ca}_{0.096(6)}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99(2)}$ , и  $\text{Ho}_{0.754(8)}\text{Ca}_{0.246(8)}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86(4)}$  (в скобках указана погрешность в определении чисел заполнения; уточнение концентрации кальция в образцах возможно благодаря значительной разнице в нейтронных амплитудах рассеяния ядер гольмия и кальция) [21].

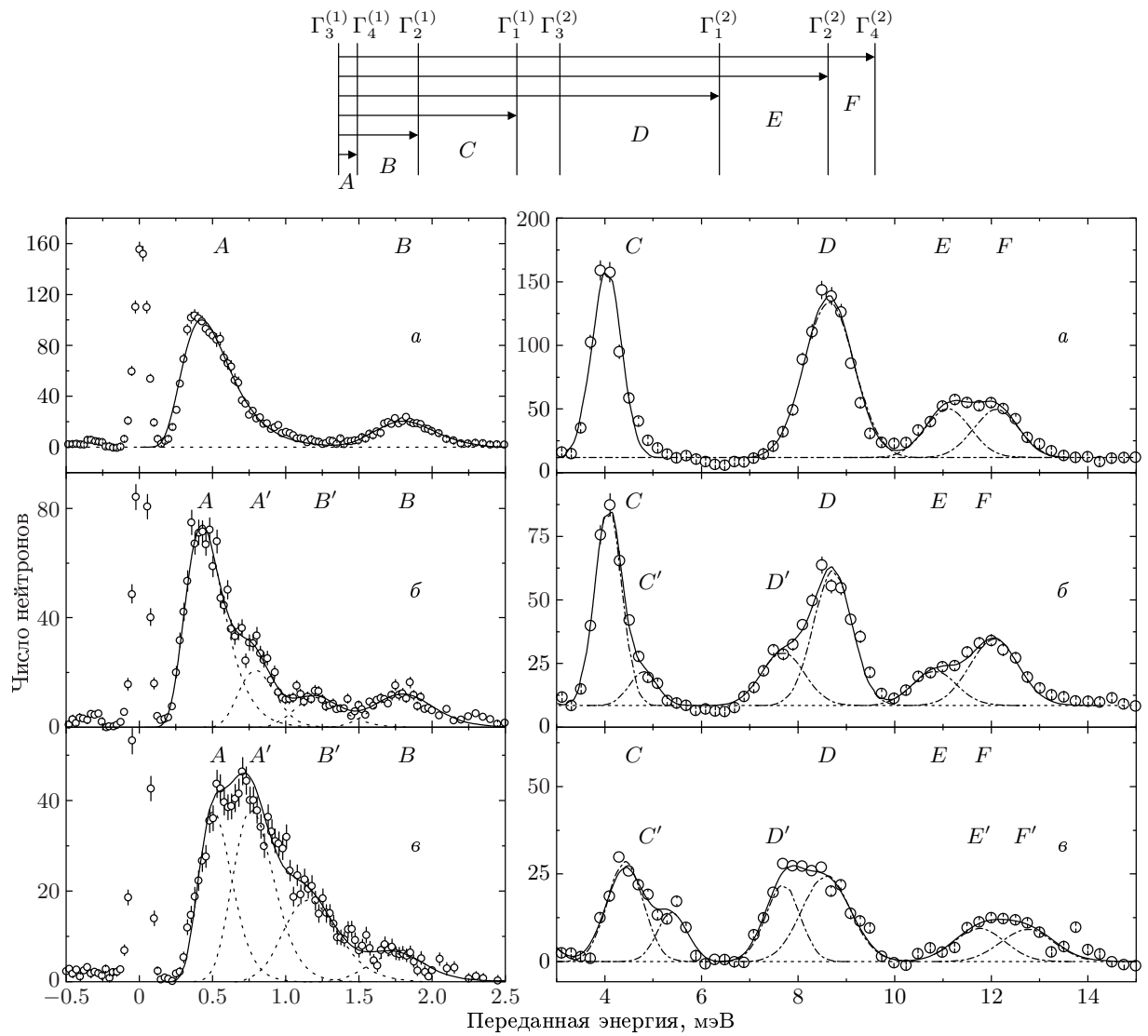
Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов, обусловленных переходами между уровнями кристаллического поля нижнего мультиплета  $^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , проводили на трехосевом спектрометре Drüchhal, установленном на нейтронном источнике SINQ (Институт Пауля Шеррера, Швейцария). Кристаллическое поле орторомбической симметрии расщепляет мультиплет  $^5I_8$  на семнадцать синглетов, восемь из которых лежат в области низких энергий ( $\Delta E < 12$  мэВ), а девять попадают в область высоких энергий ( $55 \text{ мэВ} < \Delta E < 74 \text{ мэВ}$ ) [15]. Поскольку из [15] известно, что низколежащие уровни кристаллического поля наиболее чувствительны к допированию, в настоящей работе изучали низкоэнергетическую часть спектров. Измерения проводились при температуре  $T = 1.5$  К, когда возможны переходы только с основного состояния мультиплета. В области передачи энергий до  $\Delta E = 3.0$  мэВ

спектры снимались при модуле вектора рассеяния  $Q = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$  с фиксированной энергией рассеянных нейтронов  $E_f = 3.5$  мэВ. Нейтроны с энергией высших порядков подавлялись с помощью бериллиевого фильтра. В области передачи энергий до  $\Delta E = 15$  мэВ спектры измерялись при  $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  и  $E_f = 7$  мэВ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Энергетические спектры нейтронов, рассеянных на образцах  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ ,  $\text{Ho}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$  и  $\text{Ho}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$  при  $T = 1.5$  К, показаны на рис. 1. Как и ожидалось, низкоэнергетический спектр оптимально допированного состава  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  состоит из шести переходов с основного состояния  $\Gamma_3^{(1)}$  [15]. На рис. 1 эти переходы обозначены как  $A, B, C, D, E$  и  $F$ . Частичное замещение гольмия на кальций вызывает появление дополнительных спектральных компонент  $A', B', C'$  и  $D'$ , интенсивность которых отчетливо увеличивается с ростом концентрации кальция. Поскольку все уровни кристаллического поля ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в орторомбической симметрии являются синглетами, наблюдаемое расщепление спектральных линий свидетельствует о существовании кластеров, создающих электронную неоднородность в Ca-замещенных образцах. Как отмечалось выше, подобный эффект фрустрированной фазовой сепарации является характерной чертой недодопированных купратов. Результаты, представленные на рис. 1, демонстрируют, что локальная электронная неоднородность в плоскостях  $\text{CuO}_2$  сохраняется и в глубоко передопированном режиме ( $T_c = 56$  К).

На рис. 1 видно, что энергии и относительные интенсивности линий  $A-F$  в спектрах Ca-замещенных образцов остаются практически неизменными по сравнению с оптимально допированным Ho-123 (хотя линии  $A, C, E$  и  $F$  испытывают незначительный сдвиг вверх). Следовательно, эти линии можно соотносить с оптимально допированными кластерами, существующими в Ca-замещенных образцах, а дополнительные компоненты  $A', B', C', D'$  — с предположительно передопированными кластерами, созданными подстановками кальция в подрешетке редкоземельных ионов. Очевидно, что отношение  $P_{undist} = [I_A + I_B]/[I_A + I_B + I_{A'} + I_{B'}]$ , где  $I$  — интегральная интенсивность соответствующей линии, определяет концентрацию оптимально допированных, т. е. не возмущенных введением кальция, кластеров. Отметим, что для описания сильно асим-



**Рис. 1.** Энергетические спектры нейтронов, рассеянных на  $\text{Ho}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$  при  $T = 1.5$  К для  $y = 0, 0.1$  и  $0.25$  (соответственно на рисунках *a*, *б* и *в*). Слева: съемка при  $Q = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$  и  $E_f = 3.5$  мэВ. Справа: съемка при  $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  и  $E_f = 7$  мэВ. Вверху показана схема расщепления низколежащих уровней кристаллического поля в  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  [15]

метричной формы переходов (рис. 1) мы использовали натуральную логарифмическую функцию. Происхождение асимметрии подробно обсуждается в работе [22]. Из данных рис. 1 мы получили  $P_{undist} = 0.74 \pm 0.03$  и  $0.40 \pm 0.03$  соответственно для  $y = 0.1$  и  $0.25$ . Так как потенциал кристаллического поля на редкоземельном узле является локальным зондом его окружения [12], можно предположить, что к замещению  $\text{Ho}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  чувствительны только те ионы гольмия, которые оказываются в ближайшем окружении к имплантированному кальцию. В решетке 123-соединений в ближайшем окружении

каждого иона  $\text{Ho}^{3+}$  имеются четыре узла, которые могут быть замещены на  $\text{Ca}^{2+}$ . Следовательно, статистическая вероятность обнаружить  $k$  ( $0 \leq k \leq 4$ ) позиций из четырех, занятых кальцием, есть [14]

$$P_k^4(y) = \frac{4!}{(4-k)!k!} y^k (1-y)^{4-k}, \quad (1)$$

где  $y$  — концентрация кальция на формульную единицу. При заданных значениях  $y = 0.096 \pm 0.006$  и  $0.246 \pm 0.008$  (см. разд. 1) соотношение (1) для  $k = 0$  дает соответственно  $P_{undist} = 0.67 \pm 0.03$  и  $0.33 \pm 0.03$ . Рассчитанные таким образом ожидаемые concentra-

ции невозмущенных кластеров разумно согласуются с концентрациями, полученными в результате обработки спектров кристаллического поля. Эти численные оценки подтверждают, что суперпозиционный эффект, обнаруженный в Са-замещенных образцах, действительно связан с подстановками кальция в подрешетке редкоземельных ионов.

На рис. 2 показан энергетический спектр нейтронов, рассеянных недопированным образцом  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ , измеренный при тех же условиях, что и спектры, приведенные на рис. 1. Отметим, что при низком содержании кислорода 123-соединения имеют тетрагональную структуру. Соответственно, низкоэнергетический спектр кристаллического поля состоит из четырех синглетов и двух дублетов (рис. 2) [15]. Отметим, что переходы  $\Gamma_4^{(1)} \rightarrow \Gamma_1^{(1)}$  и  $\Gamma_4^{(1)} \rightarrow \Gamma_2^{(1)}$  запрещены тетрагональной симметрией. Этот спектр потребуется нам для анализа полученных результатов.

#### 4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 4.1. Параметры кристаллического поля компонент спектра Но-123 с кальциевыми подстановками

Поскольку полное расщепление нижнего мультиплета  $^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  (около 74 мэВ) [15] достаточно велико по сравнению с расстоянием между мультиплетами (около 620 мэВ для  $\text{Ho}^{3+}$ ), для корректного описания экспериментально наблюдаемых энергией и интенсивностей переходов необходимо учитывать эффекты смешивания мультиплетов и спин-орбитального взаимодействия (в приближении промежуточной связи) [13, 15]. Также как и в работе [15], в расчете учитывались все мультиплеты с  $J = 8, 7$  и  $6$ , лежащие соответственно при энергиях 0, 620, и 1067 мэВ. Для нахождения уровней энергии и волновых функций ионов  $\text{Ho}^{3+}$  проводилась одновременная диагонализация гамильтонианов кристаллического поля, электростатического и спин-орбитального взаимодействий. В таком случае гамильтониан кристаллического поля записывается в форме тензорных операторов [23]:

$$H_{CF} = \sum_{n=1}^3 \sum_{m=0}^n B_{2m}^{2n} (Y_{2m}^{2n} + Y_{-2m}^{2n}), \quad (2)$$

где  $Y_{2m}^{2n}$  — сферические тензорные операторы, и  $B_{2m}^{2n}$  — параметры кристаллического поля, подлежащие определению из эксперимента (в дальнейшем

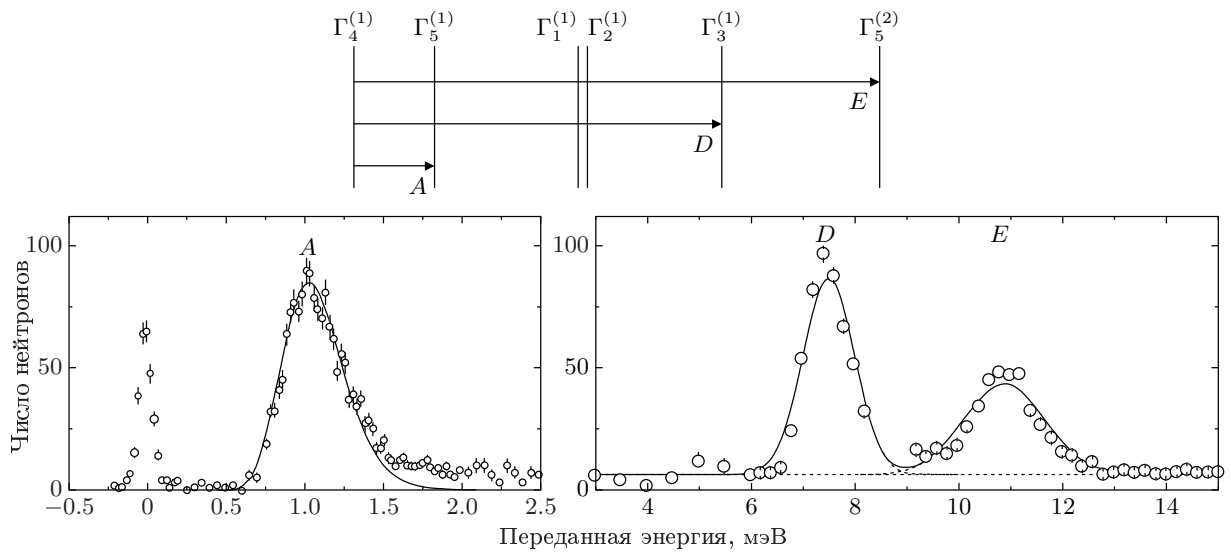
для удобства мы будем пользоваться параметрами кристаллического поля в часто используемой форме  $B_{2n2m} \equiv B_{2m}^{2n}/D_{2m}^{2n}$ , где  $D_{2m}^{2n}$  — численные множители [23]). Напомним, что для кристаллического поля тетрагональной симметрии параметры кристаллического поля с нечетным  $m$  равны нулю, но для орторомбических образцов необходимо определить набор из девяти параметров. Процедура нахождения параметров кристаллического поля заключается в подгонке по методу наименьших квадратов расчетного спектра кристаллического поля к экспериментально наблюдаемому спектру неупругого рассеяния нейтронов, определяемому второй производной сечения рассеяния нейтронов [24]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim F^2(Q) \sum_{i,j} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \times |\langle \Gamma_j | J_p | \Gamma_i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i + \hbar\omega), \quad (3)$$

где  $F(Q)$  — магнитный формфактор,  $E_i$  — энергия  $i$ -го уровня кристаллического поля,  $\Gamma_i$  — соответствующее ему неприводимое представление,  $J_p$  — компонента полного углового момента, перпендикулярная вектору рассеяния  $Q$ . С помощью такой процедуры мы определили параметры кристаллического поля: 1) для недопированного  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ , спектр которого показан на рис. 2; 2) для оптимально допированного  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  (рис. 1а); и 3) для компоненты спектра, индуцированной подстановками кальция, которая представлена переходами  $A', B', C', D', E$  и  $F$  на рис. 1в. Информация о высокоэнергетической части спектра ( $55 \text{ мэВ} < E < 75 \text{ мэВ}$ ) бралась из работы [15], поскольку при больших передачах энергии энергетическое разрешение не позволяет разрешить суперпозиционную структуру спектров.

Результаты подгонки приведены в табл. 1 и 2 (отметим, что для образцов без кальция  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $x = 6.3$  и  $6.95$ ) найденные нами значения параметров кристаллического поля очень близки к данным работы [15]). По данным табл. 2 хорошо видна общая тенденция в изменении всех основных<sup>1)</sup> параметров кристаллического поля ( $n = 1, 2, 3; m = 0, 2$ ) при допировании: в  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  они увеличиваются при возрастании  $x$  от 6.3 до 7 и продолжают расти с ростом концентрации кальция (за исключением параметров 6-го порядка для «кальциевой» компоненты спектра; это обстоятельство обсуждается

<sup>1)</sup> Эти параметры часто называют «тетрагональными», в отличие от «орторомбических» параметров с нечетным  $m$ , обращающихся в нуль в поле тетрагональной симметрии.



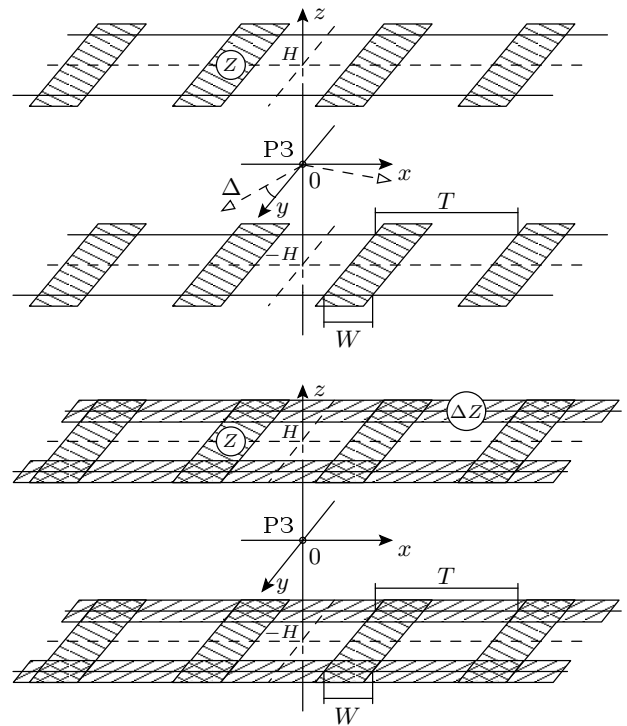
**Рис. 2.** Энергетический спектр нейтронов, рассеянных на недопированном тетрагональном  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  при  $T = 1.5$  К. Измерения проводились при таких же условиях, как указано в подписи к рис. 1. Вверху показана схема расщепления низколежащих уровней кристаллического поля в тетрагональном поле [15]

ся ниже). Важно подчеркнуть, что такая же тенденция, обусловленная ростом положительного заряда в плоскостях  $\text{CuO}_2$  при допировании, была обнаружена ранее в  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [13, 25]. Таким образом, можно сделать предварительный вывод о том, что кальциевая компонента спектров действительно обусловлена возникновением передопированных кластеров.

Для дальнейшего анализа полученных результатов воспользуемся моделью кристаллического поля, генерируемого периодической системой заряженных полос (Periodic Array of Charged Tapes, РАСТ) [25, 26], предложенной нами для описания концентрационной зависимости параметров кристаллического поля в высокотемпературных сверхпроводниках со структурой 123.

#### 4.2. Модель периодической системы заряженных полос (РАСТ)

Согласно модели РАСТ дополнительные заряды, возникающие в плоскостях  $\text{CuO}_2$  вследствие допирования, формируют периодическую систему однородно заряженных полос, вытянутых вдоль одного из главных кристаллографических направлений в решетке, либо вдоль направления  $a$ , либо вдоль  $b$  (верхняя часть рис. 3). В перпендикулярном направлении система полос характеризуется шириной



**Рис. 3.** Схематическое изображение распределения зарядов в плоскостях  $\text{CuO}_2$  купратов согласно модели РАСТ ниже (вверху) и выше (внизу) оптимального уровня допирования

**Таблица 1.** Энергии  $E_i$  и относительные интенсивности  $I_i/I_A$  спектральных линий кристаллического поля в Ho-123 при разных уровнях допирования, полученные в данной работе

1. Недопированный HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.3</sub>						
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
$E^{exp}$ , мэВ	1.1(1)		–	7.50(5)	10.9(1)	
$E^{calc}$ , мэВ	1.10		4.89	7.47	10.85	
$(I_i/I_A)^{exp}$	1		–	0.43(4)	0.30(4)	
$(I_i/I_A)^{calc}$	1		0	0.62	0.36	
2. Оптимально допированный HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.95</sub>						
$E^{exp}$ , мэВ	0.42(2)	1.8(1)	4.04(2)	8.61(2)	11.1(3)	12.1(3)
$E^{calc}$ , мэВ	0.45	1.72	4.10	8.33	11.02	12.11
$(I_i/I_A)^{exp}$	1	0.23(3)	0.25(5)	0.35(5)	0.11(3)	0.11(3)
$(I_i/I_A)^{calc}$	1	0.22	0.30	0.47	0.15	0.19
3. Передопированная компонента Ho <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.25</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.86</sub>						
	<i>A'</i>	<i>B'</i>	<i>C'</i>	<i>D'</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
$E^{exp}$ , мэВ	0.76(3)	1.15(5)	5.4(2)	7.7(2)	11.9(3)	12.8(3)
$E^{calc}$ , мэВ	0.76	1.12	5.67	7.56	11.9	12.7
$(I_i/I_{A'})^{exp}$	1	0.64(6)	–	–		
$(I_i/I_{A'})^{calc}$	1	0.59	–	–		
4. Er <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.93</sub>						
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A'</i>	<i>B'</i>	<i>C'</i>
$E^{exp}$ , мэВ	9.5(3)	10.1(2)	11.2(4)	9.5(3)	12.4(4)	11.2(4)
$E^{calc}$ , мэВ	9.5	10.3	11.2	9.5	12.4	11.2
$(I_i/I_A)^{calc}, (I_{i'}/I_{A'})^{calc}$	1	0.25	0.69	1	0.41	0.95

*Примечание.* Строки 1–3 содержат результаты, полученные путем обработки спектров неупругого рассеяния нейтронов с помощью описанной в тексте подгоночной процедуры. Обозначения переходов *A–F* соответствуют схемам расщепления, показанным на рис. 1 и 2. Строка 4 показывает параметры оптимально допированной и передопированной компонент спектра кристаллического поля в Er<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.93</sub> [19] (рис. 5).

$W$  и периодом  $T$  ( $W < T$ ), равным соответствующему параметру кристаллической решетки, так что оси полос совпадают с линиями химических связей Cu–O–Cu. Каждая полоса несет постоянный при данном уровне допирования заряд  $Z$ , положительный для дырок и отрицательный для электронов (в единицах  $|e|/\text{Å}^2$ ). Параметры кристаллического поля  $B_{2n2m}(x)$  для образца с концентрацией кислорода  $x$  могут быть выражены как [25]

$$B_{2n2m}(x) = B_{2n2m}(x = 6) + B_{2n2m}(Z), \quad (4)$$

где параметры  $B_{2n2m}(x = 6)$  для недопированного образца считаются известными из эксперимента,

$Z$  — поверхностная плотность заряда на полосе, а дополнительный вклад  $B_{2n2m}(Z)$ , обусловленный допированием, рассчитывается по следующим формулам [25, 26]:

$$\begin{aligned} B_{20} &= \frac{1}{2}b_2, & B_{60} &= \frac{1}{16}b_6, \\ B_{22} &= \frac{1}{2}\cos(2\Delta)b_2, & B_{62} &= \frac{15}{32}\cos(2\Delta)b_6, \\ B_{40} &= \frac{1}{8}b_4, & B_{64} &= \frac{3}{16}\cos(4\Delta)b_6, \\ B_{42} &= \frac{1}{2}\cos(2\Delta)b_4, & B_{66} &= \frac{1}{32}\cos(6\Delta)b_6, \end{aligned} \quad (5)$$

**Таблица 2.** Параметры кристаллического поля  $B_{2n2m}$  для соединений Ho-123 и Er-123, полученные в данной работе

$(2n, 2m)$	(2,0)	(2,2)	(4,0)	(4,2)	(4,4)	(6,0)	(6,2)	(6,4)	(6,6)
1. Недопированный $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$									
$B_{2n2m}^{calc}$ , мэВ	15.3(8)	0	-34.0(2)	0	158.3(1.5)	3.74(5)	0	121.6(3)	0
2. Оптимально допированный $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$									
$B_{2n2m}^{calc}$ , мэВ	25.6(8)	14.3(1.6)	-33.98(2)	3.6(1.5)	160.3(1.8)	3.97(4)	-2.5(1.0)	123.5(4)	-0.4(3)
$B_{2n2m}^{PACT}$ , мэВ	25.6	10.3	-32.2	7.2	160.1	3.8	0.2	121.7	0.01
$n_{opt}$	0.19(1)								
3. Передопированная компонента $\text{Ho}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$									
$B_{2n2m}^{calc}$ , мэВ	30.9(9)	8.4(1.2)	-33.2(3)	2.6(1.2)	164.3(1.9)	3.02(4)	1.6(1.0)	123.3(4)	0.5(3)
$B_{2n2m}^{PACT}$ , мэВ	30.9	8.9	-33.1	0	161.2	3.98	-2.5	123.5	-0.4
$\Delta n$	0.096(5)								
4. Оптимально допированная компонента $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$									
$B_{2n2m}^{calc}$ , мэВ	17.9(8)	10.6(1.5)	-33.1(3)	10.3(3)	158.5(1.0)	3.67(4)	-0.6(2)	103.5(4)	0.6(2)
Передопированная компонента $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$									
$B_{2n2m}^{calc}$ , мэВ	23.6(7)	5.2(1.7)	-31.6(4)	5.5(2.3)	157.8(1.2)	3.75(4)	-0.1(2)	103.6(4)	0.2(2)
$B_{2n2m}^{PACT}$ , мэВ	23.6	4.9	-32.1	6.5	159.5	3.68	-0.7	103.5	0.6
$\Delta n$	0.10(1)								

*Примечание.* При расчете параметров по модели РАСТ для передопированных компонент спектров в качестве начальных значений в соотношении (4) взяты параметры кристаллического поля для оптимально допированных компонент соответствующих спектров;  $n_{opt}$  и  $\Delta n$  — рассчитанные по модели концентрации дырок, приходящихся на один ион меди.

$$B_{44} = \frac{1}{8} \cos(6\Delta)b_4.$$

Здесь  $\Delta$  — азимутальный угол между направлением полос и выбранным кристаллографическим направлением. Для геометрии редкоземельной позиции, показанной на верхней части рис. 3, коэффициенты  $b_n$  определяются следующими соотношениями [25, 26]:

$$\begin{aligned}
 b_2 &= -1.44 \cdot 4Z \frac{\langle r^2 \rangle}{H} \left[ \sum_{i=1}^N \{ \nu_2(\beta_i) - \nu_2(\alpha_i) \} \right], \\
 b_4 &= -1.44 \cdot 4Z \frac{\langle r^4 \rangle}{2H^3} \left[ \sum_{i=1}^N \{ \nu_4(\beta_i) - \nu_4(\alpha_i) \} \right], \\
 b_6 &= -1.44 \cdot 4Z \frac{\langle r^6 \rangle}{3H^5} \left[ \sum_{i=1}^N \{ \nu_6(\beta_i) - \nu_6(\alpha_i) \} \right],
 \end{aligned} \quad (6)$$

где  $H$  — расстояние между редкоземельным узлом и плоскостью полос, а  $\langle r^n \rangle$  — соответствующий момент радиального распределения  $4f$ -элект-

ронов [27]. Функции  $\nu_n(\lambda)$  определяются как [25, 26]

$$\begin{aligned}
 \nu_2(\lambda) &= \frac{\lambda}{1 + \lambda^2}, \quad \nu_4(\lambda) = \frac{\lambda(3 - \lambda^2)}{3(1 + \lambda^2)^3}, \\
 \nu_6(\lambda) &= \frac{\lambda(5 - 10\lambda^2 + \lambda^4)}{5(1 + \lambda^2)^5}, \\
 \lambda &= \{ \alpha, \beta \}, \quad \alpha_i = \frac{iT - (T + W)/2}{H}, \\
 \beta_i &= \frac{iT - (T - W)/2}{H},
 \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — значения переменной  $\lambda$ , соответствующие границам полос. Число носителей заряда  $n$  (дырок в нашем случае), приходящихся на один ион плоскостной меди  $\text{Cu}(2)$ , определяется соотношением

$$n = ZaW, \quad (8)$$

где  $a$  — параметр решетки вдоль направления полосы. Все длины в соотношениях (6)–(8) выражаются в ангстремах, а параметры  $B_{2n2m}$  — в электрон-вольтах. Во всех расчетах в данной работе период



$T$  считается неизменным и равным  $a = b = 3.85 \text{ \AA}$  (что по данным работы [21] соответствует среднему значению плоскостного параметра кристаллической решетки всех рассматриваемых здесь образцов, а большая точность этого параметра при наших модельных расчетах не требуется). Расстояние  $H$  между редкоземельным узлом и плоскостью полос рассчитывалось для каждого состава по структурным данным [21] согласно формуле  $H = (0.5 - z)c$ , где  $c$  — параметр кристаллической решетки, а  $z$  — координата узла  $\text{Cu}(2)$ . Линейный размер кластеров принимался примерно равным  $20 \text{ \AA}$  [28], так что при расчетах суммирование в соотношении (6) велось до  $N = 3$  (как показано в [25], конечный результат модельных расчетов концентрации дырок  $n$  слабо чувствителен к числу членов в сумме). Аналогично работе [29] при расчете параметров кристаллического поля по соотношениям (6) моменты радиального распределения  $4f$ -электронов  $\langle r^n \rangle$  заменялись на  $\langle r^n \rangle (1 - \sigma_n) / \tau^n$  (где  $\sigma_n$  и  $\tau^n$  — параметры, зависящие только от числа  $4f$ -электронов редкоземельного иона). Это делается для учета экранирования  $4f$ -оболочки внешними электронами и изменения радиального распределения иона, внедренного в твердое тело, по сравнению со свободным ионом. Таким образом, модельный расчет сводится к подгонке параметров кристаллического поля  $B_{2n2m}^{PACT}$ , рассчитанных по соотношениям (5)–(7), к значениям параметров  $B_{2n2m}^{calc}$  гамильтониана (2), найденных из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. Подгоночных параметров всего два. Это ширина полос  $W$  и поверхностная плотность заряда на полосе  $Z$  (концентрация дырок  $n$  определяется автоматически). Все остальные особенности модельных расчетов приведены в [25]. Там же показано, что при геометрии индуцированного допирования заряда, показанной на рис. 3, и при положительном заряде полос уравнения (5)–(7) приводят к положительной добавке  $B_{2n2m}(Z)$  в (4), т. е. к росту параметров кристаллического поля относительно исходных значений  $B_{2n2m}(6.3)$ , что и наблюдается в эксперименте.

### 4.3. Анализ спектров кристаллического поля в $\text{Ho-123}$ в рамках модели РАСТ

Наилучшая подгонка параметров  $B_{2n2m}^{PACT}$  к экспериментальным значениям  $B_{2n2m}^{calc}$  для спектра оптимально допированного  $\text{Ho-123}$  достигается при ширине полос  $W = 1.4 \text{ \AA}$  и концентрации дырок, входящихся на один ион меди,  $n \approx 0.19 \pm 0.1$  (табл. 2), что хорошо согласуется с общепринятым значением

концентрации дырок вблизи уровня оптимального допирования, т. е. при  $x = 6.95 \pm 0.01$  [20]. Как представляется, это обстоятельство является довольно сильным аргументом в пользу реалистичности модели РАСТ. Еще одним качественно важным аргументом в пользу модели оказывается предсказываемое ею согласованное (коррелированное) изменение параметров второго порядка. Поскольку для тетрагонального образца  $B_{22} = 0$ , из соотношений (4) и (5) следует, что

$$\Delta B_{20} \equiv [B_{20}(x) - B_{20}(6)] \approx B_{22}(x). \quad (9)$$

Параметры второго порядка  $B_{2n2m}^{calc}$  (табл. 2) в пределах экспериментальной погрешности, несомненно, удовлетворяют этому соотношению. Соотношение (9), которое справедливо и для соединения  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $6 < x < 7$ ) [25], является прямым следствием рассматриваемой геометрии заряда. Как видно из соотношений (5), при увеличении плотности заряда  $Z$  все параметры кристаллического поля изменяются по одному и тому же закону, что в целом соответствует экспериментальным данным, на основе которых и была сформулирована модель РАСТ [25, 26]. Однако вследствие незначительных по величине (но важных для правильного описания спектров) изменений параметров 4-го и 6-го порядков, а также при учете экспериментальной погрешности в их определении предсказываемые соотношениями (5) закономерности труднее заметить, чем для параметров второго порядка, изменение которых при допировании относительно велико. Это замечание касается, в первую очередь, орторомбических параметров 4-го и 6-го порядков, экспериментальная неопределенность которых весьма существенна, поскольку их изменение слабо сказывается как на положении уровней кристаллического поля, так и на интенсивностях переходов между ними. Кроме того, параметры 4-го и особенно 6-го порядков весьма чувствительны к тонким деталям распределения зарядов в элементарной ячейке (например, к вполне вероятной периодической модуляции поверхностной плотности заряда вдоль полосы), учет которых в нашей модели возможен, но приведет к неоправданным осложнениям расчетов и сведется по сути дела лишь к появлению дополнительных подгоночных параметров. Скорее всего, именно с этим обстоятельством и связано некоторое расхождение в поведении модельных и экспериментальных параметров 6-го порядка для «кальциевой» компоненты спектров  $\text{Ca}$ -замещенных образцов.

Для описания параметров кристаллического поля индуцированной кальциевыми замещениями ком-

поненты спектра в рамках модели РАСТ будем считать ширину полос неизменной,  $W = 1.4 \text{ \AA}$ , а в качестве исходных значений в соотношении (4) (чтобы не накапливать погрешности расчета) возьмем значения  $B_{2n2m}^{calc}$  для оптимально допированной компоненты. Наилучшая сходимость достигается при дополнительной концентрации дырок  $\Delta n = 0.1 \pm 0.01$  на атом меди, т. е. полная концентрация дырок в кластерах, возникающих вследствие подстановок кальция, составляет  $n = 0.29 \pm 0.01$  дырок на атом меди. Другими словами, из нашего анализа следует, что эти кластеры действительно являются передопированными, так как концентрация дырок в них превышает уровень оптимального допирования.

Из табл. 2 видно, однако, что орторомбические параметры кристаллического поля для передопированной компоненты спектра уменьшаются относительно их значений для оптимально допированной компоненты, что особенно хорошо заметно на примере  $B_{22}$ . Более того, можно заметить, что имеет место эмпирическая корреляция

$$[B_{20,over} - B_{20,opt}] \approx - [B_{22,over} - B_{22,opt}], \quad (10)$$

аналогичная соотношению (9), но с обратным знаком. Как это можно объяснить, если плотность заряда на полосах увеличивается? С помощью соотношений (5) это кажущееся противоречие легко разрешить, если считать, что дополнительные дырки, инжектированные в плоскости  $\text{CuO}_2$  подстановками кальция, формируют новую систему полос, ориентированную перпендикулярно уже существующей, которая продолжает нести оптимально допированный заряд  $n \approx 0.19$  на атом меди (рис. 3). Согласно (5), эти две взаимно перпендикулярные системы характеризуются азимутальными углами  $\Delta = 0$  и  $\pi/2$ . В таком случае тетрагональные параметры кристаллического поля являются суммой вкладов от двух систем, а орторомбические — разностью.

Поскольку положения спектральных линий кристаллического поля, соответствующих оптимально допированным и передопированным кластерам, практически неизменны для всех трех исследованных нами составов (рис. 1), мы заключаем, что увеличение концентрации кальция не влияет на локальную плотность носителей заряда в кластерах, а изменяет лишь концентрации самих кластеров, и, следовательно, спектральные веса компонент. Но средняя концентрация дырок в образцах, конечно, изменяется, и ее легко посчитать для каждого состава с помощью простого

«двухфазного» соотношения:

$$\langle n \rangle = P_{undist} n_{opt} + (1 - P_{undist}) n_{over}, \quad (11)$$

где  $P_{undist} = 0.74 \pm 0.03$  и  $0.40 \pm 0.03$  соответственно для  $y = 0.1$  и  $0.25$  (см. выше). Соотношение (11) дает  $\langle n \rangle = 0.19 \pm 0.01$  ( $y = 0$ ),  $0.22 \pm 0.02$  ( $y = 0.1$ ) и  $0.25 \pm 0.02$  ( $y = 0.25$ ) дырок на атом меди, что хорошо согласуется с концентрациями дырок  $V_-$  [30], рассчитанными в [21] из структурных данных для тех же самых образцов с помощью метода валентных сумм [31] ( $V_- = -0.024(3)$  для  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ , а для Ca-замещенных образцов  $V_- = 0.188(4)$ ,  $0.234(5)$  и  $0.258(6)$  соответственно для  $y = 0$ ,  $0.1$  и  $0.25$ ). Отметим, что средние концентрации  $\langle n \rangle$  для оптимально допированного образца и образца с  $y = 0.1$  хорошо согласуются с концентрациями дырок в плоскостях, полученными из данных по позиционно-чувствительной рентгеноабсорбционной спектроскопии в соединении Y-123 с частичным замещением Y на Ca [32].

Таким образом, модель РАСТ позволяет определять концентрацию носителей заряда в плоскостях  $\text{CuO}_2$  непосредственно из нейтронных спектров кристаллического поля. Важно подчеркнуть, что это не полная концентрация носителей в образце, внесенная допированием, а только та ее часть, которая локализована в плоскостях. Вместе с тем, надо иметь в виду, что по данным нейтронной спектроскопии кристаллического поля можно определить результирующую концентрацию дырок в плоскостях, которая в наших образцах зависит как от концентрации кальция, так и от состава по кислороду (который несколько изменяется от образца к образцу). Этим, в частности, могут объясняться незначительные энергетические сдвиги одноименных спектральных линий друг относительно друга в разных образцах (рис. 1), а также кажущаяся неравномерность приведенных выше средних по образцам концентраций дырок. Например, рост  $\langle n \rangle$  вследствие увеличения концентрации кальция от  $y = 0.1$  до  $0.25$  частично компенсируется уменьшением содержания кислорода в более богатом кальцием образце. Таким образом, нам представляется, что модель РАСТ устанавливает надежную шкалу концентраций, которой мы и воспользуемся для дальнейшего анализа.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости тетрагональных параметров кристаллического поля для 123-купратов на основе эрбия и гольмия. По этим данным видно, что при  $n < n_{opt}$  (изменение  $n$  здесь достигается варьированием кислородной нестехиометрии) параметры кристаллического поля в обеих системах ведут себя практически одинаково

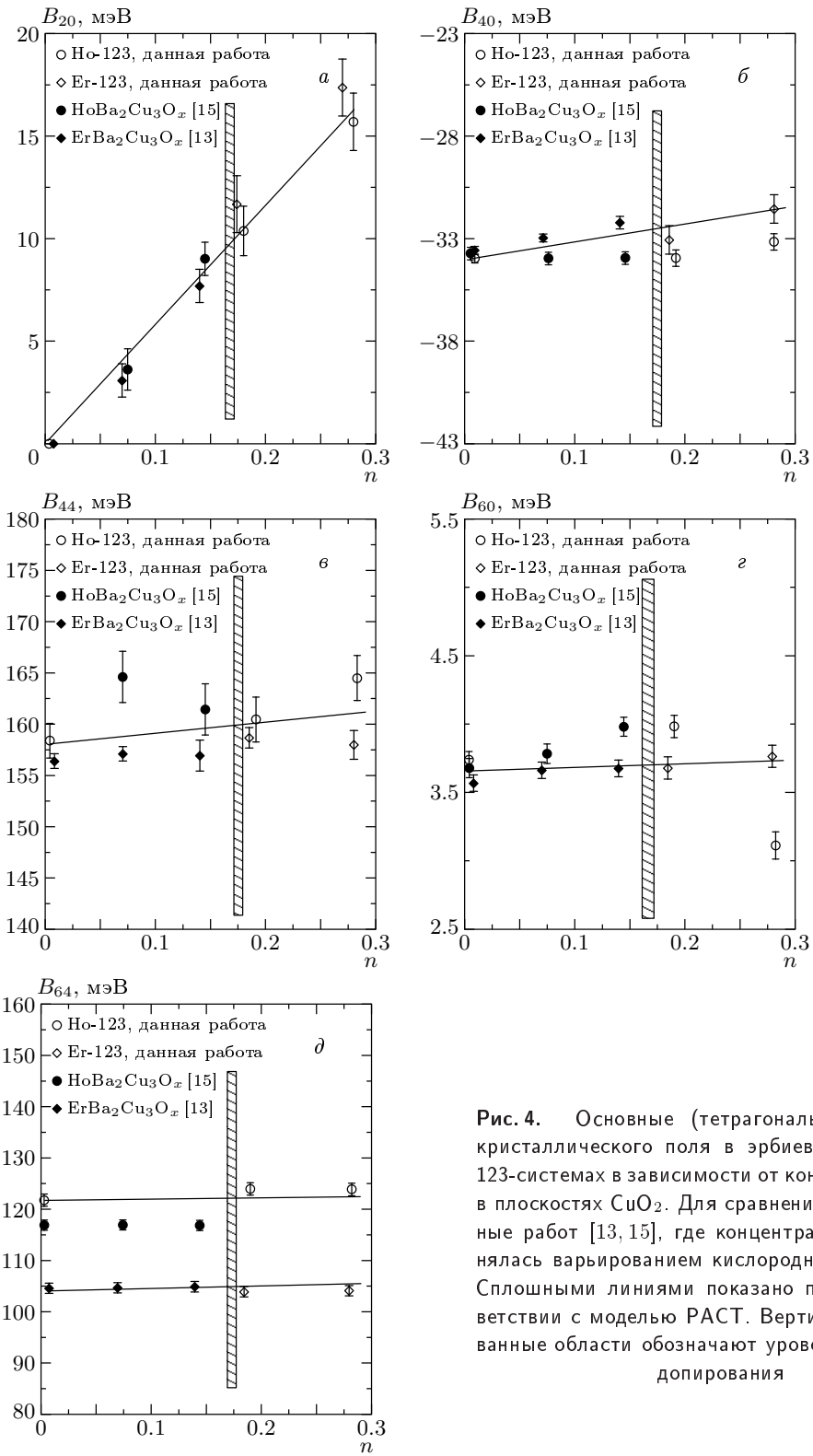
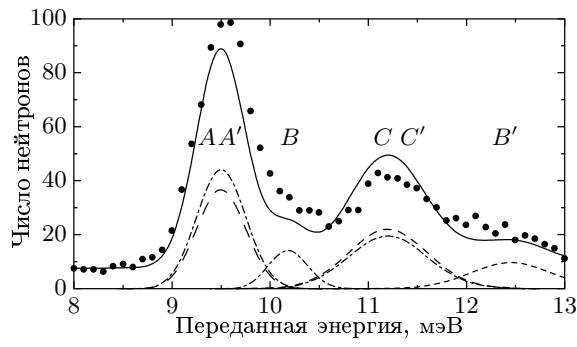


Рис. 4. Основные (тетрагональные) параметры кристаллического поля в эрбиевой и гольмиевой 123-системах в зависимости от концентрации дырок в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . Для сравнения приведены данные работ [13, 15], где концентрация дырок изменялась варьированием кислородной стехиометрии. Сплошными линиями показано поведение в соответствии с моделью РАСТ. Вертикальные штрихованные области обозначают уровень оптимального допирования



**Рис. 5.** Спектр неупругого рассеяния нейтронов для  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  (точки) [15]. Сплошная линия — численная реконструкция экспериментального спектра в виде суперпозиции оптимально допированной (переходы  $A$ ,  $B$  и  $C$ , штрихпунктирная линия) и передопированной (переходы  $A'$ ,  $B'$  и  $C'$ , штриховая линия) компонент (см. табл. 2)

во и, в целом, в соответствии с модельными расчетами (причины возникающих отклонений обсуждались выше). Еще раз подчеркнем, что в этой области концентраций связь между изменениями параметров кристаллического поля и увеличением положительного заряда в плоскостях  $\text{CuO}_2$  можно считать надежно установленной [12, 13, 15, 25]. Поскольку в передопированной области параметры кристаллического поля продолжают следовать той же тенденции (и, следовательно, могли бы быть получены простой экстраполяцией из области ниже оптимального уровня допирования, если известна шкала концентрации), мы еще раз заключаем, что дополнительная компонента спектров кристаллического поля в  $\text{Ca}$ -замещенных образцах  $\text{Ho}$ -123 действительно связана с локальными областями, в которых концентрация дырок превышает уровень оптимального допирования. Кроме того, можно сделать вывод, что изменения спектров кристаллического поля отражают увеличение положительного заряда в плоскостях  $\text{CuO}_2$  независимо от способа допирования.

#### 4.4. Модель РАСТ и спектр кристаллического поля в $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Рассмотренная выше схема анализа параметров кристаллического поля для гольмиевой 123-системы может быть применена к спектрам кристаллического поля ионов  $\text{Er}^{3+}$  (нижний  $J$ -мультиплет  $^4I_{15/2}$ ) в аналогичной системе  $\text{Er}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $x \approx 7$ ,  $0 < y < 0.2$ ) [18, 19], не получившим до настоящего времени адекватного объяснения. Хорошо известно, что низкоэнергетическая часть спектра оп-

тимально допированного  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  состоит из крамеровских дублетов  $A$ ,  $B$  и  $C$  с энергиями  $E_A \approx 9.2$  мэВ,  $E_B \approx 10.1$  мэВ и  $E_C \approx 10.9$  мэВ [13]. Поскольку в  $\text{Ca}$ -допированных образцах этого соединения появляется только один дополнительный переход с энергией около 12.4 мэВ (рис. 5), интенсивность которого определенно возрастает с ростом концентрации кальция, а его энергия, как и форма спектра при более низких энергиях, не претерпевают сколько-нибудь заметных изменений, авторы работ [18, 19] справедливо интерпретировали переход при энергии 12.4 мэВ как единственный отклик спектра кристаллического поля на кальциевые замещения, связанный с возникновением передопированных кластеров в образцах. Но доказать это предположение авторам [18, 19] не удалось, тем более, что концентрационная зависимость интенсивности дополнительного перехода с энергией около 12.4 мэВ, который они интерпретировали как переход  $C$  в передопированных кластерах, существенно расходится с ожидаемой согласно соотношению (1). Ниже мы покажем, что спектр кристаллического поля, изображенный на рис. 5, может быть обработан точно так же, как спектр  $\text{Ho}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.86}$  (рис. 16).

Для того чтобы это сделать, достаточно предположить, что спектр  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  тоже состоит из двух компонент, связанных с оптимально и передопированными кластерами. Тогда линии  $A$ ,  $B$  и  $C$  на рис. 5 должны соответствовать оптимально допированным областям, поскольку именно они присутствуют в спектре чистого  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  (хотя там их энергии ниже примерно на 0.3 мэВ) [13]. Этому набору линий соответствует определенный набор параметров кристаллического поля для ионов  $\text{Er}^{3+}$ , который может быть получен диагонализацией гамильтониана (2). Передопированной компоненте спектра  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  должен отвечать свой набор параметров кристаллического поля, причем, как это следует из модели РАСТ и рис. 4, тетрагональные параметры  $B_{nm,over}$  должны быть больше, чем  $B_{nm,opt}$ , а орторомбические — меньше. Прямой расчет показывает, что при сколько-нибудь значительном увеличении параметра  $B_{20}$  относительно  $B_{20,opt}$  и относительно слабом изменении остальных тетрагональных параметров структура спектра кристаллического поля ионов  $\text{Er}^{3+}$  существенно меняется (см., например, рис. 2 в [25]): наиболее сильно изменяется положение линии  $B$ , причем ее энергия становится больше, чем энергия практически неподвижной линии  $C$ , а интенсивности

линий  $A$  и  $C$  сравнимы. При этом может оказаться, что энергии линий  $A$  для обеих компонент почти одинаковы. Таким образом, логично предположить, что спектр на рис. 5 состоит из двух компонент с энергиями  $E(A)_{over} \approx E(A)_{opt} \approx 9.5$  мэВ,  $E(B)_{opt} \approx 10.2$  мэВ,  $E(B)_{over} \approx 12.4$  мэВ,  $E(C)_{over} \approx E(C)_{opt} \approx 11.2$  мэВ. Чтобы определить относительные интенсивности переходов, надо диагонализировать гамильтониан (2), подгоняя только энергии уровней (при расчете учитывались все возможные состояния с  $J = 15/2$  ( $E = 0$ ),  $J = 13/2$  ( $E = 800$  мэВ) и  $J = 11/2$  ( $E = 1240$  мэВ) [13]). Полученные в результате подгонки энергии уровней и относительные интенсивности переходов для оптимально и передопированных компонент приведены в табл. 1, а соответствующие параметры  $B_{2n2m}^{calc}$  — в табл. 2 и на рис. 4. Чтобы реконструировать экспериментально наблюдаемый спектр  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$ , необходимо подогнать фон, ширины линий, включая энергетическое разрешение спектрометра и собственные ширины линий, причем последние не обязаны быть одинаковыми для всех линий, а также концентрацию кластеров, т. е.  $P_{undist}$ . Наилучшая сходимость такой численной реконструкции к экспериментальному спектру кристаллического поля в  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  (рис. 5) получена при концентрации  $P_{undist} = 0.43 \pm 0.02$ , прекрасно согласующейся со значением  $P_0^4 = 0.4$ , ожидаемым для концентрации кальция  $y = 0.2$ .

Параметры  $B_{2n2m}^{calc}$  для передопированной компоненты спектра  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  можно рассчитать по соотношениям (4)–(7) модели РАСТ, взяв в качестве исходных в (4) значения параметров кристаллического поля для оптимально допированной компоненты из табл. 2 и предполагая образование сетки заряженных полос (нижняя часть рис. 3) в передопированном режиме. Как видно по табл. 2, требующаяся для воспроизведения параметров  $B_{2n2m,over}^{calc}$  дополнительная концентрация дырок  $\Delta n = 0.1 \pm 0.01$  на атом меди, обусловленная подстановками кальция, оказывается такой же, как для Са-замещенных образцов Но-123, а сами параметры кристаллического поля ведут себя совершенно аналогичным образом в обеих системах во всем диапазоне  $n$  (рис. 4). Важно подчеркнуть, что трансформация спектра кристаллического поля вследствие подстановок кальция в системе Er-123 имеет настолько выраженный характер, что ее невозможно объяснить как чисто структурный эффект. Оценка сдвига уровней кристаллического поля вследствие изменения структурных параметров, связанных с подстановками кальция, проведенная нами в прибли-

жении точечных зарядов [12, 13, 15] на основе структурных данных для  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  [18, 19], дает лишь более или менее однородный сдвиг вверх линий  $A$ ,  $B$  и  $C$  на величину, не превышающую 0.2 мэВ, что сравнимо со сдвигом этих линий в спектре  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  относительно чистого  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$ , но никак не сопоставимо с «прыжком» энергии линии  $B$  с 10.2 до 12.4 мэВ. Эту трансформацию можно понять только как эффект, связанный с изменением зарядового окружения редкоземельного иона.

Следовательно, суперпозиционные структуры спектров, показанные на рис. 1 и 2, с одной стороны, и на рис. 5, с другой стороны, представляют собой один и тот же физический эффект, обусловленный сосуществованием в образцах оптимально и передопированных кластеров.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом неупругого рассеяния нейтронов исследованы расщепления нижнего  $J$ -мультиплета  $^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  кристаллическим полем в высокотемпературных сверхпроводниках  $\text{Ho}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$ , находящихся в передопированном режиме. Впервые надежно установлено, что и в этой области концентраций спектры кристаллического поля сверхпроводящих купратов состоят из двух компонент, спектральные веса которых определяются концентрацией кальция  $y$ , в то время как энергии и относительные интенсивности переходов обеих компонент практически не зависят от  $y$ . Анализ спектров неупругого рассеяния нейтронов в рамках модели РАСТ позволил определить концентрации дырок в кластерах. В кластерах, спектры кристаллического поля которых аналогичны спектрам свободных от кальциевых подстановок образцов  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  ( $T_c = 92$  К), концентрация дырок лежит вблизи уровня оптимального допирования  $n_{opt} = 0.19 \pm 0.01$  на атом меди. В кластерах, возникающих вследствие кальциевых замещений в редкоземельной подрешетке, концентрация дырок  $n_{over} = 0.29 \pm 0.01$  на атом меди. Эти значения концентраций хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными из независимых экспериментов (см. разд. 3.3). Мы показали, что ранее измеренный спектр кристаллического поля в  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x \approx 7}$  также состоит из двух компонент, причем особенности этого спектра таковы, что могут быть вызваны только зарядовыми эффектами вблизи допирующих узлов. Применяя модель РАСТ, мы показали, что до-

полнительная концентрация дырок  $\Delta n \sim 0.1$  на атом меди в передопированных локальных областях  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$  такая же, как и в аналогичных кластерах гольмиевой 123-системы. Эти численные результаты, а также установленный нами систематический и одинаковый для систем Ho-123 и Er-123 характер изменения основных параметров кристаллического поля как функции концентрации дырок позволяют утверждать, что суперпозиционная структура спектров кристаллического поля, очевидная в  $\text{Ho}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$ , и возникновение дополнительного перехода с энергией около 12.4 мэВ в спектре  $\text{Er}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x\approx 7}$  — один и тот же физический эффект. Суть этого эффекта состоит в том, что дополнительные дырки, инжектированные в плоскости  $\text{CuO}_2$  вследствие подстановок кальция, не распределяются равномерно по объему образца, а локализуются непосредственно вблизи допирующих центров. Увеличение концентрации кальция не влияет на локальную плотность носителей заряда в кластерах, а изменяет концентрацию самих кластеров и, следовательно, спектральные веса компонент спектров.

Как отмечено во Введении, ранее было показано, что аналогичный эффект пространственной сегрегации носителей заряда является характерной особенностью купратов при  $n < n_{opt}$ , но экспериментально это наблюдалось только при внеплоскостном допировании (изменении кислородной стехиометрии). Наши эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов показывают, что локальная зарядовая неоднородность в плоскостях  $\text{CuO}_2$  купратных сверхпроводников является характерной особенностью процесса допирования, не зависящей ни от способа, ни от уровня допирования. Следовательно, с точки зрения пространственной зарядовой неоднородности, между недодопированной и передопированной областями фазовой диаграммы купратов имеет место плавный переход (кроссовер). Этот вывод качественно согласуется с результатом недавних исследований высокоэнергетических продольных фононов в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  методом неупругого рассеяния нейтронов, свидетельствующих о значительной зарядовой неоднородности даже при оптимальном уровне допирования  $x = 6.93$  [10]. Однако, согласно нашим результатам, при уровне допирования выше оптимального распределение зарядов в плоскостях  $\text{CuO}_2$  меняется (схематически это изменение показано на рис. 3). В рамках модели РАСТ этот эффект интерпретируется как постепенное подавление зарядового упорядочения, существующего в плоскостях  $\text{CuO}_2$  при  $n < n_{opt}$ .

Авторы выражают свою признательность А. Фурреру за полезные обсуждения и Б. Гоцицкому за поддержку работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-02-17370), Гос. контрактов № 107-19(00)-П-Д01; 107-1(00)-П-Д01, Российской государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект № 00-15-96581), ИНТАС (№ 99-00256), и 6-го конкурса-экспертизы молодых ученых РАН 1999 г. (грант № 67).

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe et al., *Nature* **375**, 561 (1995).
2. J. Tranquada, *Physica B* **241–243**, 745 (1998).
3. G. Aeppli, T. E. Mason, S. M. Hayden et al., *Science* **278**, 1432 (1997).
4. S.-W. Cheong, H. Y. Hwang, C. H. Chen et al., *Phys. Rev. B* **49**, 7088 (1994).
5. K. Yamada, C. H. Lee, Y. Endoch et al., *Physica C* **282–287**, 85 (1997).
6. V. Kataev, B. Rameer, A. Vavilov et al., *Phys. Rev. B* **58**, R11876 (1998).
7. A. Bianconi, A. Valetta, A. Perali, and N. L. Saini, *Sol. State Comm.* **102**, 369 (1997).
8. N. L. Saini, A. Lanzara, A. Bianconi, and H. Oyanagi, *Phys. Rev. B* **58**, 11768 (1998).
9. L. Pintschovius and M. Braden, *Phys. Rev. B* **60**, R15039 (1999).
10. Y. Petrov, T. Egami, R. J. McQueeney et al., E-print archives, cond-mat/0003414.
11. T. Schneider and H. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4899 (2001).
12. J. Mesot and A. Furrer, *J. Supercond.* **10**, 623 (1997).
13. J. Mesot, P. Allenspach, U. Staub et al., *Phys. Rev. B* **47**, 6027 (1993).
14. J. Mesot, P. Allenspach, U. Staub et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 865 (1993).
15. U. Staub, J. Mesot, M. Guillaume et al., *Phys. Rev. B* **50**, 4068 (1994).
16. D. Rubio Temprano, J. Mesot, S. Janssen et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1990 (2000).
17. Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev. B* **38**, 7156 (1988).

18. G. Böttger, in *Investigation of High-Temperature Superconductors of the R-Ba-Cu-O Family: Substitution Effects and Magnetic Properties*, Ph. D. Thesis, ETH Zurich (1996).
19. G. Böttger, J. Mesot, P. Fischer, and A. Furrer, *Physica B* **234–236**, 843 (1997).
20. J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12911 (1995).
21. N. Golosova, A. Podlesnyak, E. Mitberg et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1923 (2002).
22. W. Henggeler, M. Guillaume, P. Allenspach et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2921 (1999).
23. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, New York (1965), p. 352.
24. G. T. Trammell, *Phys. Rev. B* **92**, 1387 (1953).
25. A. Mirmelstein, A. Podlesnyak, V. Bobrovskii, and I. Zhdakhin, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 7155 (1999).
26. V. Bobrovskii, A. Mirmelstein, A. Podlesnyak, and I. Zhdakhin, E-print archives, cond-mat/0012400.
27. K. N. R. Taylor and M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids*, Chapman and Hall, London (1972), p. 45.
28. J. Mesot, in *Etude par diffusion neutronique de l'action du champ cristallin sur l'ion Er<sup>3+</sup> dans les systèmes supracoducteurs à haute température critique*, Ph. D. Thesis, ETH Zurich (1992).
29. C. A. Morrison, in *Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids (Lecture Notes in Chemistry 47)*, ed. by G. Berthier, Springer, Berlin (1988), p. 122.
30. J. Tallon, *Physica C* **168**, 85 (1990).
31. D. Altermatt and I. D. Brown, *Acta Cryst. B* **41**, 240 (1985).
32. M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1998).