

УДК 538.945

©1994

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$
($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$).**ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ПОДСИСТЕМЫ
НА ПАРАМЕТРЫ ЗОННОГО СПЕКТРА
В НОРМАЛЬНОЙ ФАЗЕ***Е.В.Владимирская, В.Э.Гасумянц*

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$, коэффициентов термоэдс $S(T)$ и Холла $R_H(T)$ в диапазоне $T = 20 \div 300$ К в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$, где $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$. На основе модели узкой проводящей зоны определены параметры зонного спектра в нормальной фазе (ширина проводящей зоны, степень ее заполнения электронами, доля делокализованных состояний) и выявлены характер и степень их изменения при увеличении содержания различных примесей. Проведен сравнительный анализ влияния легирования на критическую температуру и параметры зонного спектра с привлечением данных микроструктурных исследований. Полученные результаты позволили сделать вывод об определяющем воздействии степени упорядочения кислородной подсистемы на свойства зоны, ответственной за проводимость в нормальной фазе и сверхпроводимость в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$, а также качественно объяснить наблюдаемое падение T_c с ростом x .

Обилие теоретических моделей, привлекаемых для объяснения высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в оксидных купратах, в значительной степени обусловлено отсутствием надежных сведений об электронном спектре в этих соединениях, в первую очередь в интервале энергий вблизи уровня Ферми. Имеются значительные расхождения и в представлениях о генезисе проводящей зоны, роли различных атомов и их позиций в элементарной ячейке в формировании зоны, ответственной за электронный транспорт в нормальной фазе и сверхпроводимость.

Для изучения электронного спектра нами используется метод комплексного исследования транспортных явлений, хорошо зарекомендовавший себя при изучении полупроводников и полуметаллов со сложной зонной структурой.

Для истолкования необычных особенностей температурных зависимостей удельного сопротивления ρ , коэффициентов Зеебека S и Холла R_H в $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ [1-6] в литературе неоднократно и в разных аспектах привлекалась модель узкой проводящей зоны [2,7-10]. Общим недостатком этих работ является отсутствие каких-либо количественных оценок параметров зоны и их изменений под влиянием дефектов и примесей.

Характерная особенность используемого нами подхода, впервые предложенного в [11] и развитого и подробно описанного в [12], — возможность одновременно описать все особенности зависимостей $\rho(T)$, $S(T)$ и $R_H(T)$ с использованием минимального числа подгоночных параметров модели. Эти феноменологические параметры, характеризующие ширину зоны, степень ее заполнения электронами и некоторые особенности кинетики и динамики носителей заряда, легко определяются из количественного сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$.

Проведенный нами анализ температурных зависимостей кинетических коэффициентов в рамках нашей модели [12] позволил определить характер и степень изменения зонных параметров при увеличении числа вакансий кислорода в $YBa_2Cu_3O_y$. В связи с тем что, по общему мнению, наряду с кислородом важную роль в реализации сверхпроводящих свойств в ВТСП-соединениях играет медь, изучение свойств образцов состава $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ с различными замещающими медь 3d-металлами М представляет заметный интерес и может дать дополнительную информацию о роли узлов меди в плоскостях и цепочках в иттриевых ВТСП. В качестве замещающих элементов нами были выбраны Mn, Fe, Co и Ni, являющиеся соседями меди по Периодической системе элементов, но оказывающие, согласно многочисленным данным об исследованиях таких систем, качественно различное влияние на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства Y-Ba-Cu-O [13-23].

Анализ транспортных свойств на основе нашей модели в данном случае должен позволить проследить за трансформацией зонного спектра $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ при изменении содержания примеси и установить связь между его особенностями и сверхпроводящими свойствами данного соединения. Привлечение при этом данных структурных исследований может дать информацию об особенностях влияния различных структурных элементов решетки $YBa_2Cu_3O_y$ на свойства проводящей зоны.

1. Образцы и методика

Керамические образцы системы $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ ($M = Fe, Co, Ni, Mn$) были получены методом твердофазного синтеза из исходных порошков Y_2O_3 , CuO , $BaCO_3$ и Fe_2O_3 , $Co(OH)_2$, Ni_2O_3 , MnO соответственно. С целью надежного завершения процесса образования твердых растворов проводился длительный отжиг (3 раза по 24 часа). После последнего отжига образцы медленно охлаждались в токе кислорода со скоростью $2^\circ C/min$.

Рентгенофазовый анализ показал однофазность образцов вплоть до $x = 0.3$ ($M = Fe, Co, Ni$) и $x = 0.2$ ($M = Mn$). С помощью методов гравиметрии и нейтронографического анализа в образцах $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ было определено содержание кислорода, которое с увеличением концентрации Fe растет от $y = 6.94$ при $x = 0.00$ до $y = 7.05$ при $x = 0.30$. В $YBa_2Cu_{3-x}Mn_xO_y$ содержание кислорода изменяется незначительно вблизи $y = 6.94$. Хорошее согласие этих данных с литературными, а также использование единой технологии для изготовления всех четырех серий дают возможность предположить, что и в случае замещения меди кобальтом и никелем характер изменения содержания кислорода аналогичен известному из литературы.

Были проведены измерения зависимостей $\rho(T)$ и $S(T)$ в диапазоне $T = 20 \div 300$ К, а также $R_H(T)$ в диапазоне $T = 77 \div 300$ К. Удельное сопротивление определялось четырехзондовым методом на переменном токе с селекцией измерительного канала по частоте и фазе. Абсолютный коэффициент термоэдс измерялся относительно медных электродов с последующей коррекцией на абсолютный коэффициент термоэдс меди. Перепад температуры при измерении значения S составлял 1–2 К и определялся с помощью дифференциальной термопары медь–константан. Коэффициент Холла измерялся на переменном токе в режиме фазовой селекции в поле постоянного магнита $B = 1.5$ Т.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости удельного сопротивления всех исследованных образцов демонстрируют характерный для ВТСП-материалов линейный ход в широком диапазоне температур (рис. 1,2). Однако их трансформация с ростом содержания примесей происходит различным образом. В случае легирования Fe и Co увеличение x наряду с ростом абсолютного значения ρ приводит к постепенному переходу к полупроводниковому типу зависимости в области низких температур (рис. 1). Зависимости $\rho(T)$ для серий с Ni и Mn остаются линейными во всем исследованном диапазоне концентраций примеси в пределах однофазности (рис. 2). На рис. 3 приведены зависимости величины $T_c(\rho = 0)$ от содержания примеси. Они также существенно различаются для различных металлов. Для Fe и Co характерны слабое изменение T_c с ростом концентрации примеси вплоть до $x = 0.03$ и $x = 0.07$ соответственно и быстрое подавление сверхпроводимости при дальнейшем увеличении x . Зависимость $T_c(x)$ для Ni и Mn близка к линейной, при этом критическая температура в целом падает заметно медленнее и сверхпроводящие свойства сохраняются у образцов с

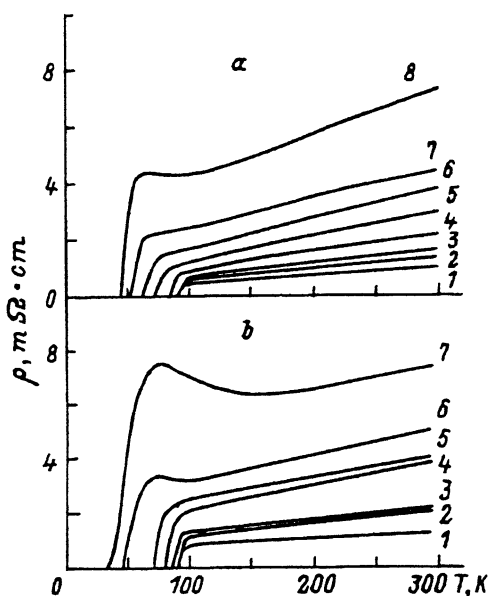


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$.

$M = Co$ (a), $M = Fe$ (b). a: $x = 0.00$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5), 0.20 (6), 0.25 (7), 0.30 (8); b: $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.06 (4), 0.12 (5), 0.20 (6), 0.30 (7).

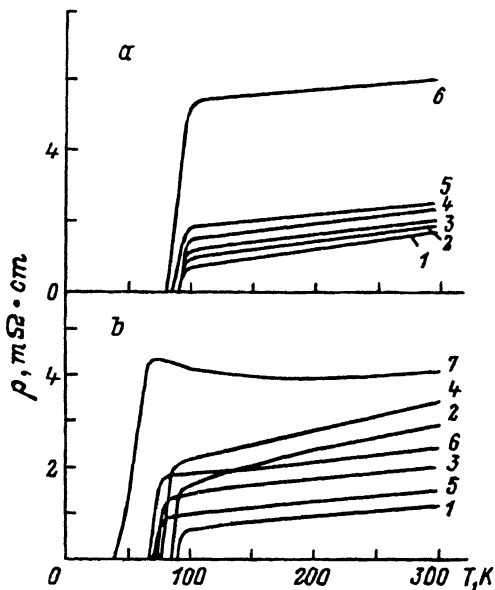


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$.

$M = Mn$ (a), $M = Ni$ (b). a: $x = 0.00$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.12 (5), 0.20 (6); b: $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.07 (3), 0.10 (4), 0.20 (5), 0.30 (6), 0.50 (7).

высоким уровнем легирования (согласно нашим результатам, как минимум до $x = 0.5$ и $x = 0.7$ для Mn и Ni соответственно).

Характерные особенности температурных зависимостей коэффициента термоэдс соединения $YBa_2Cu_3O_y$ — слабое изменение в широком интервале температур и наличие на кривой $S(T)$ максимума — сохраняются и в легированных системах (рис. 4,5). Количественные различия во влиянии различных примесей на величину коэффициента термоэдс при $T = 300$ К (S_{300K}) в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ иллюстрируются рис. 6. Видно, что эти зависимости можно разделить на два типа. Для Co и Fe характерен существенный рост значений S_{300K} с ростом x (и одновременно заметное смещение максимума кривой $S(T)$ в область высоких температур), в то время как для Mn и Ni изменение S_{300K} незначительно.¹ Причины этого будут обсуждаться ниже при анализе транс-

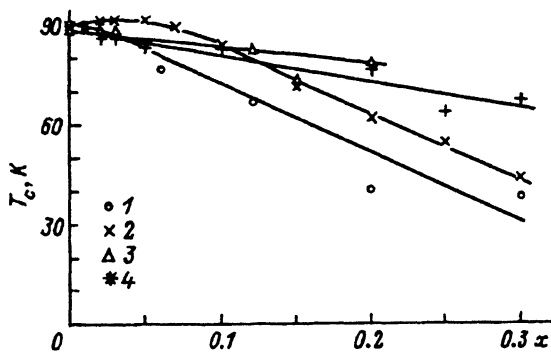


Рис. 3. Зависимость критической температуры от содержания примеси в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$. $M = Fe$ (1), Co (2), Mn (3), Ni (4).

¹ Отметим, что некоторый разброс значений S_{300K} в образцах $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_y$ связан с незначительным неконтролируемым изменением содержания кислорода от образца к образцу, характерным для этой серии.

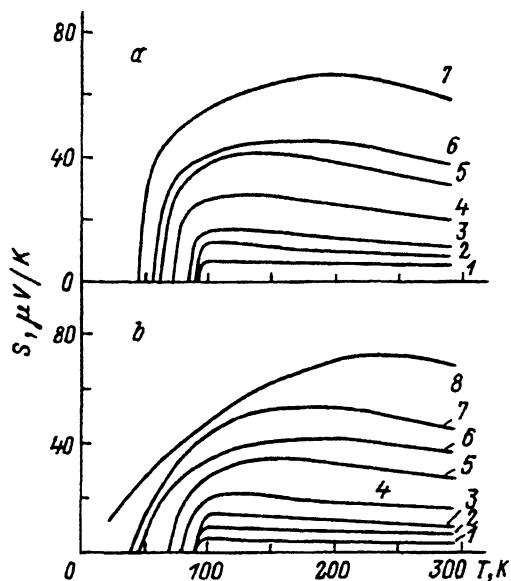


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$.

$M = \text{Co}$ (a), $M = \text{Fe}$ (b). a: $x = 0.05$ (1), 0.07 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5), 0.25 (6), 0.30 (7); b: $x = 0.00$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.06 (4), 0.12 (5), 0.3 (7), 0.4 (8).

формации зонного спектра $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при легировании. Отметим, что наблюдается определенная корреляция между характером изменения значений $S_{300\text{K}}$ и T_c (ср. рис. 3 с рис. 6).

Для ряда образцов двух из исследованных серий — $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$ — были измерены зависимости $R_H(T)$ (рис. 7). Коэффициент Холла, как и в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различным дефицитом кислорода, растет при уменьшении температуры приблизительно пропорционально T^{-1} для серии с Ni и при малых x для серии с Fe; в последнем случае увеличение уровня легирования приводит к замедле-

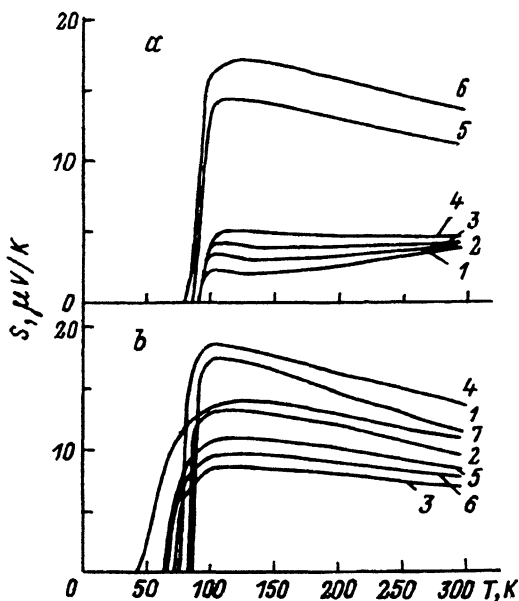
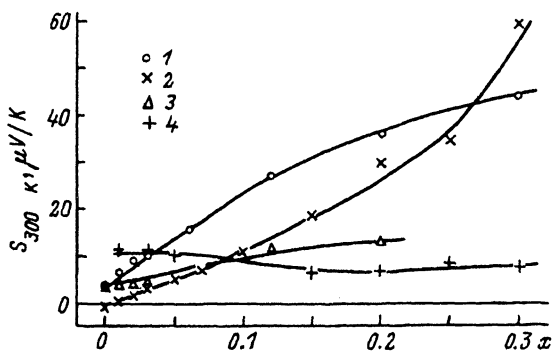


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$.

$M = \text{Mn}$ (a), $M = \text{Ni}$ (b). a: $x = 0.00$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.12 (5), 0.20 (6); b: $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.07 (3), 0.10 (4), 0.25 (5), 0.30 (6), 0.50 (7).

Рис. 6. Зависимость значения коэффициента термоэдс при $T = 300$ К от содержания примеси в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$.
 $M = \text{Fe}$ (1), Co (2), Mn (3), Ni (4).



нию роста $R_H(T)$. Увеличение x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ приводит к быстрому росту абсолютных значений R_H (как и уменьшение y в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$), в то время как в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_y$ величина R_H ($T = 300$ К) с ростом x изменяется достаточно слабо.

Для интерпретации полученных результатов мы использовали упомянутую ранее модель узкой зоны, подробно описанную в [12]. Это позволило нам на основе количественного анализа зависимостей $S(T)$ получить значения трех феноменологических параметров модели, характеризующих свойства электронной системы в нормальной фазе — полной эффективной ширины зоны W_D , эффективной ширины зоны делокализованных состояний CW_D и степени заполнения зоны электронами F , равной отношению числа электронов к полному числу состояний в зоне.

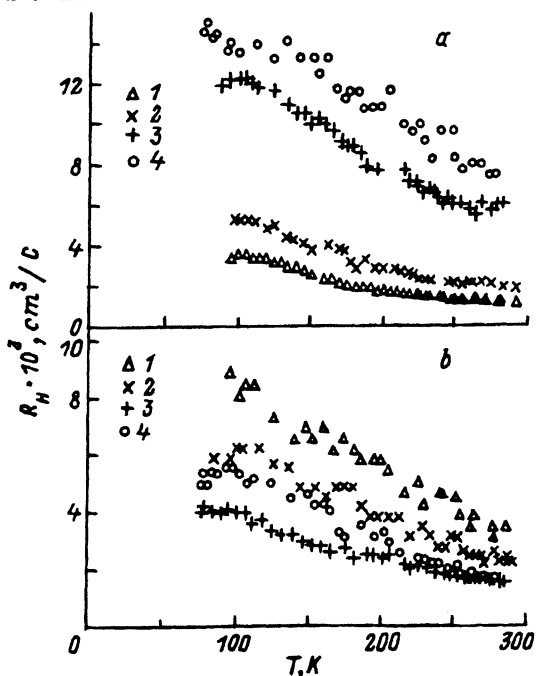


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента Холла в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$.

$M = \text{Fe}$ (а), $M = \text{Ni}$ (б). а: $x = 0.00$ (1), 0.03 (2), 0.12 (3), 0.20 (4); б: $x = 0.01$ (1), 0.10 (2), 0.20 (3), 0.30 (4).

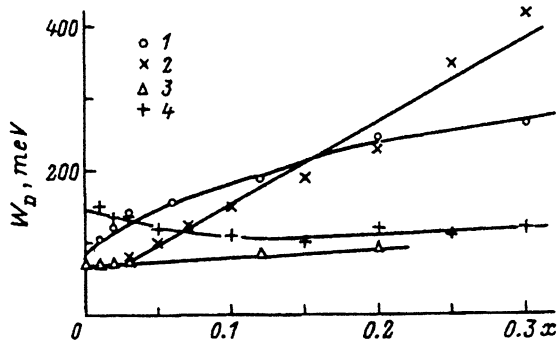


Рис. 8. Зависимость полной эффективной ширины зоны от содержания примеси в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$.
 $M = Fe$ (1), Co (2), Mn (3), Ni (4).

На рис. 8,9 представлены концентрационные зависимости ширины зоны и степени заполнения ее электронами. Замещение меди железом или кобальтом приводит к значительному расширению зоны и существенному возрастанию степени ее заполнения, что аналогично влиянию роста дефицита кислорода в $YBa_2Cu_3O_y$. В случае же легирования никелем и марганцем заметного изменения ширины зоны не происходит. Степень заполнения зоны электронами при легировании никелем также изменяется очень слабо (причины довольно существенного роста F в случае легирования марганцем будут обсуждаться ниже).

Таким образом, исследованные примесные элементы по характеру влияния на сверхпроводящие и транспортные свойства, а также на зонный спектр $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ разделяются на две группы. В первой из них ($M = Ni, Mn$) увеличение концентрации примеси приводит к достаточно медленному падению величины T_c , сохранению линейности зависимости $\rho(T)$ при любых значениях x во всем диапазоне $T = T_c \div 300$ К, слабому изменению абсолютных значений коэффициентов термоэдс и Холла, а также энергетических размеров проводящей зоны (величины W_D). В противоположность этому увеличение x в случае легирования элементами второй группы ($M = Fe, Co$) приводит к быстрому подавлению сверхпроводимости, росту абсолютных значений ρ и переходу зависимости $\rho(T)$ к полупроводниковому характеру в области низких температур при увеличении уровня легирования, существенному возрастанию как величин коэффициентов S и R , так и значений F и W_D . Как известно из литературы, эти две группы примесей вызывают различные изменения и в структуре кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_y$. Ниже мы попытаемся, привлекая известные данные микро-

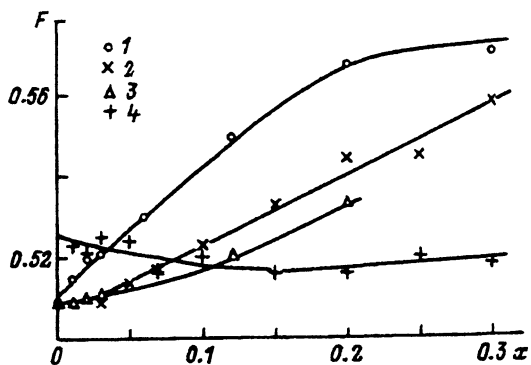


Рис. 9. Зависимость степени заполнения зоны электронами от содержания примеси в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$.
 $M = Fe$ (1), Co (2), Mn (3), Ni (4).

скопических исследований, объяснить полученные результаты и сделать определенные выводы о характере проводящей зоны в $YBa_2Cu_3O_y$.

Прежде чем обсуждать описанные выше результаты, приведем некоторые литературные данные. Известно, что исследованные нами примеси можно разделить на две группы и по степени влияния на кристаллическую структуру $YBa_2Cu_3O_y$, в частности на кислородную подрешетку. К первой группе относятся Fe и Co. При малых концентрациях железо замещает медь преимущественно в цепочечных позициях Cu(1), с дальнейшим увеличением содержания Fe ($x > 0.05$) начинают заполняться также и плоскостные позиции Cu(2) [13,14]. Co при любом уровне легирования в пределах растворимости замещает медь в позициях Cu(1) [14,15]. Рост $x(Fe, Co)$ сопровождается увеличением содержания кислорода в образцах [16-19], что вызвано стремлением имеющих большую по сравнению с Cu валентность Fe и Co к увеличению координационного числа по кислороду. Вследствие этого заполняются позиции O(5) (вакантные в $YBa_2Cu_3O_7$), причем дополнительный кислород поступает как из окружающей среды, так и из соседних, свободных от Fe(Co) ячеек. Это приводит к появлению в субструктуре цепей Cu-O статистически распределенных позиций Cu(1) с избытком (вокруг атомов Fe или Co) или с недостатком (вокруг атомов Cu) кислорода. Следствием этого процесса является индуцированный примесью переход от орторомбической к тетрагональной структуре (O-T), происходящий при $x \simeq 0.12$ (M = Fe) [16-18] и $x \simeq 0.1$ (M = Co) [18,19].

К другой группе относятся Ni и Mn, увеличение концентрации которых вплоть до пределов растворимости не приводит к переходу O-T [19-21]. В большинстве работ сообщается о том, что Ni замещает медь преимущественно в плоскостях [16,18,22]. Что касается Mn, также существуют данные, что он замещает медь Cu(2) [21]. Заметим, что легирование никелем и марганцем не приводит к заметному изменению содержания кислорода в образцах [18,20].

Таким образом, постепенное разупорядочение кислородной подрешетки, происходящее с ростом содержания железа или кобальта вследствие увеличения содержания кислорода, а также перераспределение его атомов в решетке не наблюдается в случае легирования марганцем или никелем.

Сопоставление этих данных с полученными нами зависимостями зонных параметров от содержания примесей показывает, что существенное влияние на параметры зоны (а также сверхпроводящие свойства) оказывают именно те примеси, которые вносят заметное возмущение в кислородную подрешетку. Действительно, введение Fe или Co приводит, как уже отмечалось, к значительно большему увеличению ширины зоны, чем введение Mn или Ni (рис. 8). При возрастании содержания Fe(Co) до $x = 0.2$ ширина зоны увеличивается почти в три раза. Отметим, что это происходит в основном за счет расширения областей локализованных состояний на краях зоны при слабом увеличении значения SW_D (ширины полосы делокализованных состояний). Значение параметра C уменьшается от $C = 0.4$ при $x = 0.03$ до $C = 0.25$ и $C = 0.17$ при $x = 0.3$ для легирования железом и кобальтом соответственно.

Уменьшение относительной ширины полосы делокализованных состояний, происходящее наряду с общим расширением проводящей зо-

ны, соответствует модели андерсоновской локализации, которая привлекалась нами ранее в качестве возможного объяснения характера трансформации зонных параметров при увеличении дефицита кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [12]. Введение в решетку атомов Fe или Co, сопровождающееся заполнением кислородных вакансий вокруг них, вызывает появление сильных возмущений в электронной структуре цепей Cu-O, тогда как Mn или Ni, как уже указывалось, естественного беспорядка в кислородную подсистему не вносят. Поэтому естественно, что в первом случае даже небольшие концентрации примесей приводят к сильному разупорядочению решетки, возмущению зоны и, как следствие, к ее расширению и локализации состояний, тогда как введение такого же количества Mn или Ni практически не оказывает воздействия на величину W_D и вызывает достаточно слабую локализацию. Это хорошо видно из рис. 8. Уже при $x = 0.1$ значение W_D в случае Fe и Co возрастает в 2-3 раза, тогда как для Mn и Ni изменение W_D не превышает 10%.

При дальнейшем увеличении x при легировании Fe и Co разупорядочение в решетке нарастает, что ведет к усилению эффекта локализации состояний и увеличению общей ширины зоны до $W_D = 260$ meV (для Fe) и $W_D = 440$ meV (для Co) при $x = 0.3$. При этом уровень Ферми E_f приближается к границе полосы делокализованных состояний, следствием чего является постепенное изменение характера зависимости $\rho(T)$ от металлического к полупроводниковому при $x \geq 0.2$ (рис. 1). Отметим, что для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при $x \geq 0.2$ можно оценить параметры зоны не только по $S(T)$, но и по зависимостям $\rho(T)$, воспользовавшись наличием на них перегиба при определенной температуре. Различия в параметрах модели, рассчитанных по $S(T)$ и $\rho(T)$, незначительны — при тех же значениях F и W_D расчет по $\rho(T)$ дает несколько меньшие значения CW_D : так, для образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_y$, $CW_D = 40$ meV вместо 60 meV по кривой $S(T)$. Таким образом, в нашей модели удастся одновременно удовлетворительно количественно описать изменения, наблюдаемые при увеличении содержания легирующей примеси в температурных зависимостях как коэффициента термоэдс, так и удельного сопротивления.

Обратимся теперь к менее существенным деталям зависимостей зонных параметров от содержания примесей.

Как видно на рис. 9, зависимости $F(x(\text{Co}))$ и $F(x(\text{Fe}))$ очень похожи по виду, но несколько смещены относительно друг друга. Причиной этого, очевидно, является следующее: значения коэффициента термоэдс стартовых образцов этих двух серий заметно различаются ($S_{300\text{K}} = 3.4 \mu\text{V/K}$ для серии с Fe и $S_{300\text{K}} = -0.5$ для серии с Co), что является следствием различного содержания кислорода в этих образцах (6.93 и 7.00 соответственно). Следовательно, условия изготовления этих двух серий были несколько отличными. Если сравнить зависимости $W_D(x)$ для этих серий, можно отметить, что в области больших концентраций ширина зоны для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ увеличивается с ростом x заметно медленнее, чем для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (рис. 8). Это может быть связано с тем, что атомы Co при всех значениях x замещают медь в цепочечных позициях, тогда как в случае легирования Fe при определенном значении концентрации ($x > 0.12$) его атомы начинают замещать медь в обеих позициях равномерно, а следовательно,

начиная с этого значения концентрации степень влияния примеси на кислородную подрешетку будет уменьшаться, что и приводит к более медленному увеличению ширины зоны.

Разным содержанием кислорода объясняется и различие в значениях ширины зоны W_D в сериях с Ni и Mn. Заметный рост степени заполнения F при увеличении содержания Mn можно объяснить тем, что валентность ионов Mn, по-видимому, больше валентности замещаемой им меди.² Заметим, что имеются данные, согласно которым марганец в соединении $YBa_2Cu_{3-x}Mn_xO_y$ проявляет валентность +4 [23].

При сопоставлении концентрационных зависимостей зонных параметров (рис. 8,9) и критической температуры (рис. 3) можно обнаружить существование взаимосвязи между ними. Существенное увеличение ширины зоны (и степени заполнения ее электронами) в случае легирования Fe или Co сопровождается значительным падением T_c . Слабому изменению ширины зоны и степени заполнения ее электронами в случае легирования Ni соответствует сравнительно малое уменьшение T_c . Для серии с Mn даже заметный рост степени заполнения зоны, ширина которой меняется слабо, не приводит к значительному падению T_c . Все это хорошо согласуется с нашими модельными представлениями, связывающими характер трансформации проводящей зоны в $YBa_2Cu_3O_y$ с реализацией механизма андерсоновской локализации состояний (см. [12]). В этом случае расширение зоны, вызванное увеличением степени разупорядочения решетки, а также рост степени ее заполнения электронами (смещение уровня Ферми от середины зоны, где значение плотности состояний максимально, к верхнему краю) вызывают уменьшение значения плотности состояний на уровне Ферми, что может быть причиной падения величины T_c . При этом решающую роль играет именно расширение зоны (что подтверждают результаты исследования серии с Mn), поскольку диапазон изменения значений F достаточно мол.

Таким образом, в ходе работы было проведено сравнительное исследование влияния легирования различными 3d-металлами (Fe, Co, Ni, Mn) на транспортные свойства, критическую температуру и параметры зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Исследованные примеси по характеру влияния на структуру проводящей зоны и сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_3O_y$ можно разделить на две группы. Увеличение содержания Fe и Co, вызывающее сильное разупорядочение кислородной подсистемы, приводит к значительному расширению зоны и существенному росту степени ее заполнения электронами, что сопровождается быстрым подавлением сверхпроводимости. Ni и Mn, не приводящие к существенному изменению состояния кислородной подсистемы, значительно слабее влияют на зонные параметры и приводят к более медленному падению значения критической температуры при увеличении их содержания.

2. Быстрое падение критической температуры в $YBa_2Cu_{3-x}(Fe,Co)_xO_y$ в значительной степени определяется сильным разупорядочением в решетке, возникающим в этой системе. Разупо-

² При этом изменения содержания кислорода (а следовательно, и разупорядочения кислородной подсистемы) не происходит в силу того, что Mn замещает медь в узлах Cu(2), вокруг которых отсутствуют кислородные вакансии.

рядочение и вызываемая им локализация состояний оказывают существенное влияние на значение T_c в системе Y-Ba-Cu-O.

3. Анализ характера изменения зонных параметров в зависимости от концентрации различных примесей с учетом данных кристаллохимических исследований позволяет заключить, что определяющее воздействие на параметры зонного спектра и сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_3O_y$ оказывает состояние кислородной подсистемы, в том числе и цепочечного кислорода.

Список литературы

- [1] Gottwick U., Held R., Sparn G., Steglich F., Rietschel H., Ewert D., Renker B., Bauhofer W., von Molnar S., Wilhelm M., Hoinig H.E. // *Europhys. Lett.* 1987. V. 4. N 10. P. 1183-1188.
- [2] Wang Z.Z., Clayhold J., Ong N.P., Tarascon J.M., Greene L.H., McKinnon W.R., Hull G.H. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 13. P. 7222-7225.
- [3] Galfy M., Zirngiebl E. // *Solid St. Comm.* 1988. V. 68. N 10. P. 929-933.
- [4] Lee S.C., Lee J.H., Sun B.J., Moon S.H., Lim C.J., Khim Z.G. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 4. P. 2285-2288.
- [5] Takagi H., Ushida S., Iwabuchi H., Tajima S., Tanaka S. // *Jpn. Appl. Phys. Series 1. Superconducting Materials.* 1988. P. 6-10.
- [6] Константинов П.П., Васильев В.Н., Бурков А.Т., Глушкова В.Б. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. № 2. С. 295-307.
- [7] Пидильковский В.И., Пидильковский И.М. // *ФММ.* 1988. Т. 65. № 1. С. 83-91.
- [8] Bar-Ad S., Fisher B., Ashkenazi J., Genossar J. // *Physica C.* 1988. V. 156. N 5. P. 741-749.
- [9] Genossar J., Fisher B., Lelong I.O., Ashkenazi J., Patlagan L. // *Physica C.* 1989. V. 157. N 2. P. 320-324.
- [10] Moshchalkov V.V. // *Sol. St. Commun.* 1990. V. 73. N 11. P. 777-781.
- [11] Казьмин С.А., Кайданов В.И., Лейсинг Г. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 10. С. 2955-2958.
- [12] Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Смирнов В.И., Байков Ю.М., Степанов Ю.П. // *СФХТ.* 1991. Т. 4. № 7. С. 1280-1299.
- [13] Roth G., Heger G., Renker B., Pannetier J., Caignaert C., Hervieu M., Raveau B. // *Z. Phys. B.* 1988. V. 71. N 1. P. 43-52.
- [14] Howland R.S., Geballe T.H., Laderman S.S., Fischer-Colbrie A., Scott M., Tarascon J.M., Barbour P. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 13. P. 9017-9027.
- [15] Bridges F., Boyce J.B., Claeson T., Geballe T.H., Tarascon J.M. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 16. P. 11603-11617.
- [16] Westerholt K., Wüller H.J., Bach H., Stauche P. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 16. P. 11680-11689.
- [17] Dunlap B.D., Jorgensen J.D., Kwok W.K., Kimball C.W., Matykievicz J.L., Lee H., Serge C.U. // *Physica C.* 1988. V. 153-155. Pt II. P. 1100-1104.
- [18] Tarascon J.M., Barbour P., Miceli P.F., Greene L.H., Hull G.W., Eibschutz M., Shunshine S.A. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 13. P. 7458-7469.
- [19] Xu Y., Sabatini R.L., Moodenbaugh A.R., Zhu Y., Shyu S.C., Suenaga M., Dennis K.W., McCallum R.W. // *Physica C.* 1990. V. 169. N 2. P. 205-216.
- [20] Liang R., Nakamura T., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // *Physica C.* 1990. V. 170. N 3/4. P. 307-314.
- [21] Moto A., Morimoto A., Kumeda M., Shimizu T. // *Supercond. Sci. Technol.* 1990. V. 3. N 12. P. 579-582.
- [22] Kajitani T., Kusaba K., Kikuchi M., Syono Y., Hirabayashi M. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 3. P. L354-L357.
- [23] Muralidharan P.U. // *Phys. Stat. Sol. A.* 1991. V. 123. N 1. P. K39-K42.

Санкт-Петербургский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
30 июля 1993 г.