

# Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена в легированных ВТСП системы $YBa_2Cu_3O_y$ в нормальной фазе

© В.Э. Гасумянц, Н.В. Агеев, М.В. Елизарова

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: VGAS@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2004 г.  
В окончательной редакции 17 мая 2004 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования температурных зависимостей коэффициента Нернста–Эттингсгаузена,  $Q(T)$ , в легированных ВТСП иттриевой системы в нормальной фазе. Выявлены основные черты, характеризующие поведение данного коэффициента, проанализированы характер и механизм влияния на зависимости  $Q(T)$  различных неэквивалентных замещений. Показано, что в рамках модели узкой зоны удается не только описать все обнаруженные особенности кривых  $Q(T)$ , но и провести одновременный количественный анализ температурных зависимостей четырех кинетических коэффициентов (удельное сопротивление, коэффициенты термоэдс, Холла и Нернста–Эттингсгаузена), используя единый набор модельных параметров, характеризующих параметры структуры зонного спектра и системы носителей заряда в ВТСП в нормальной фазе. На основе предложенного подхода определены значения подвижности носителей заряда и степени асимметрии дисперсионной кривой в исследованных системах ( $YBa_2Cu_3O_y$ ,  $y = 6.37-6.91$ ;  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ ,  $x = 0-0.3$ ;  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ,  $x = 0-0.25$ ;  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ ,  $x = 0-0.5$ ) и проанализированы особенности влияния исследованных замещений на изменение данных параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16841-а и 03-02-06404), Министерства образования РФ (грант № E02-3.4-120) и Администрации Санкт-Петербурга (грант № PD03-1.2-184).

## 1. Введение

Систематические экспериментальные исследования электронных явлений переноса в ВТСП различных семейств широко используются для изучения особенностей строения энергетического спектра и свойств системы носителей заряда в этих материалах. Накоплен большой объем фактической информации об особенностях температурных зависимостей трех основных кинетических коэффициентов (удельное сопротивление, коэффициенты термоэдс и Холла) в образцах различных семейств. Подробно исследовано влияние на эти зависимости (а также на значение критической температуры) различных способов отклонения составов образцов от оптимальных с точки зрения сверхпроводящих свойств (см., например, обзоры [1–3]). Для объяснения обнаруженных закономерностей предлагались различные модели нормального состояния (см., например, обзор в [4]), однако, ни одна из них не стала общепризнанной.

Существенно меньшее количество работ посвящено анализу поведения в нормальной фазе еще одного, существенно реже исследуемого кинетического коэффициента — коэффициента Нернста–Эттингсгаузена,  $Q$ . Термомагнитный эффект Нернста–Эттингсгаузена в отличие от эффектов термоэдс и Холла нечувствителен к знаку носителей заряда, а определяется, согласно классической теории кинетических явлений, строением зонного спектра и характером энергетической зависимости времени релаксации носителей заряда [5]. В результате даже качественный анализ зависимостей  $Q(T)$

требует знания деталей строения зонного спектра исследуемого материала. Отсутствие подобной информации для ВТСП материалов и является, по-видимому, причиной того, что экспериментальное исследование зависимостей  $Q(T)$  в нормальной фазе и попытки их анализа предпринимались в очень ограниченном числе работ (экспериментальные результаты могут быть найдены в [6–9], а качественный анализ данных приводится в [7–10]).

В последние годы, начиная с работы [11], интерес к исследованию коэффициента Нернста–Эттингсгаузена (КНЭ) существенно возрос. Авторы [11] провели исследования зависимостей  $Q(T)$  на серии образцов состава  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  и обнаружили, что КНЭ остается аномально большим при температурах на 50–100 К выше  $T_c$ . На основании полученных результатов они сделали вывод о наличии в ВТСП при этих температурах сверхпроводящих флуктуаций и влиянии на значение КНЭ взаимодействия вихревого типа. Данная работа инициировала проведение как экспериментальных, так и теоретических исследований КНЭ в ВТСП. Были экспериментально исследованы зависимости  $Q(T)$  в различных магнитных полях для образцов систем  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  [12–14],  $Bi_2Sr_{2-y}La_yCuO_6$  [12] и  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  [15]. В перечисленных работах предпринята попытка разделить вклад в измеряемое значение КНЭ при  $T > T_c$  свободных носителей заряда и сверхпроводящих флуктуаций. В свою очередь эти работы вызвали интерес к теоретическому исследованию особенностей поведения КНЭ в обла-

сти флуктуационного существования сверхпроводящих пар [16–18].

Несмотря на то, что перечисленные работы представляют несомненный интерес, предлагаемые в них методы анализа зависимости  $Q(T)$  не свободны от недостатков. В первую очередь, это касается того, что КНЭ обсуждается изолированно, без какой-либо связи с особенностями поведения других кинетических коэффициентов в ВТСП материалах. По нашему мнению, действительно значимым может являться подход, позволяющий одновременно и с единых позиций объяснить аномальное поведение всех четырех основных кинетических коэффициентов (удельное сопротивление, коэффициенты термоэдс, Холла и Нернста–Эттингсгаузена). Развитию такого подхода и посвящена настоящая работа. За основу для проведения анализа экспериментальных зависимостей  $Q(T)$  взята модель узкой проводящей зоны [19]. Ранее нами было неоднократно продемонстрировано, что данная модель может быть использована для интерпретации и количественного анализа температурных зависимостей удельного сопротивления, коэффициентов Холла и термоэдс, полученных для образцов различных ВТСП систем при различного рода отклонениях от стехиометрических составов (наиболее полное изложение полученных результатов представлено в обзорной работе [4]). При этом оказывается возможным не только объяснить и описать особенности поведения трех кинетических коэффициентов, но и получить из анализа их температурных зависимостей информацию о параметрах системы носителей заряда в нормальной фазе. Кроме того, нами был проведен детальный теоретический анализ особенностей эффекта Нернста–Эттингсгаузена в проводниках с узкой проводящей зоной и продемонстрирована принципиальная возможность применения предложенного метода для описания зависимостей  $Q(T)$ , наблюдаемых в ВТСП материалах [20]. В данной работе метод комплексного анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов в нормальной фазе применяется для анализа экспериментальных данных, полученных для образцов четырех легированных систем ВТСП семейства  $YBa_2Cu_3O_y$ .

## 2. Исследованные образцы

Исследованы четыре серии керамических образцов состава  $YBa_2Cu_3O_y$  ( $y = 6.37–6.91$ ),  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  ( $x = 0–0.3$ ),  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  ( $x = 0–0.25$ ) и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  ( $x = 0–0.5$ ). Все исследованные образцы были получены стандартным методом твердофазного синтеза с использованием одинаковой процедуры. Отжиг проводился на воздухе при температуре  $T = 920–950^\circ\text{C}$  с двумя-тремя промежуточными перемолами. Затем образцы с целью их максимального насыщения кислородом медленно охлаждались и отжигались в течение 4 h в потоке кислорода при  $T = 450^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Все образцы обладали высокой степенью однородности, что подтверждалось путем измерения значений коэффициента термоэдс при  $T = 300\text{ K}$  методом термозонда, и являлись по данным рентгенофазового анализа однофазными с точностью 1–2%. Кроме того, для всех образцов методом иодометрического титрования проводился контроль содержания кислорода (точность определения значений  $y$  составляла  $\pm 0.01$  на формульную единицу).

Серия  $YBa_2Cu_3O_y$  с варьируемым содержанием кислорода состояла из семи образцов с последовательно уменьшающимися значениями кислородного индекса  $y$  — 6.91, 6.82, 6.72, 6.65, 6.61, 6.48, 6.37, что достигалось отжигом в кислорододефицитной атмосфере при различных температурах. Серия  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  состояла из десяти образцов с  $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ . С ростом  $x$  содержание кислорода в этом случае последовательно увеличивается — от  $y = 6.98$  при  $x = 0$  до  $y = 7.06$  при  $x = 0.3$ .

Две последние серии образцов были выбраны с целью изучения замещения  $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$ , которое, как известно, приводит к появлению ряда необычных свойств образцов как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях [4,21]. Исследовалось влияние как одиночного легирования кальцием (система  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ), так и одновременного двойного легирования (система  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ ) при одинаковом содержании двух легирующих примесей. Содержание кислорода в этих сериях было изначально понижено совместным отжигом образцов каждой серии при  $T = 450^\circ\text{C}$  в кислорододефицитной атмосфере в течение двух часов для повышения значений кинетических коэффициентов и получения тем самым возможности более корректного количественного анализа их поведения в рамках модели узкой зоны. Особенностью этих серий образцов является реализация эффекта зарядовой компенсации. В случае  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  меньший по сравнению с иттрием заряд кальция компенсируется последовательным уменьшением содержания кислорода (от  $y = 6.73$  при  $x = 0$  до  $y = 6.33$  при  $x = 0.2$ ). В системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  катионы примесей, имеющие разную относительно замещаемых элементов валентность ( $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$  и  $La^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$ ), компенсируют действие друг друга на общий зарядовый баланс в решетке. В результате с ростом уровня легирования содержание кислорода изменяется незначительно (от  $y = 6.83$  при  $x = 0$  до  $y = 6.89$  при  $x = 0.5$ ). Подробное описание свойств всех образцов приведено в наших предыдущих публикациях [4,19,22,23], а некоторые из полученных данных представлены в таблице.

## 3. Методика измерений

Предварительно на всех образцах были измерены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициентов термоэдс  $S$  и Холла  $R_H$ , которые затем использовались для совместного с данными для КНЭ

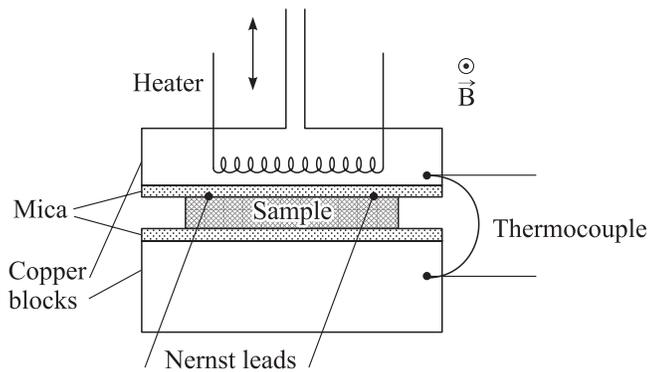


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки, используемой для измерения зависимостей  $Q(T)$ .

анализа в рамках модели узкой зоны. Все эти зависимости демонстрируют хорошо известные особенности, их подробное описание и анализ приведены в [4,19,22,23].

Для измерения зависимостей  $Q(T)$  использовалась ячейка, показанная на рис. 1. Она состоит из двух массивных медных блоков, между которыми помещается образец. Один из блоков может перемещаться, зажимая образец. Для создания градиента температуры в один из медных блоков вмонтирована спираль нагревателя. Разность температур определяется с помощью дифференциальной Cu–константан-термопары, концы которой расположены в медных блоках. Сама температура измерительной ячейки контролируется диодом, также смонтированным в медном блоке. С целью исключения электрического контакта между образцом и медными блоками образец изолирован тонкими прокладками из слюды. В измерительную цепь введена компенсационная петля, позволяющая уменьшить индукционные токи, возникающие при включении и выключении магнитного поля, а также специальная схема компенсации, позволяющая подавить или существенно понизить изначально присутствующий (при выключенном магнитном поле) паразитный сигнал термоэдс, возникающий за счет продольного перепада температуры и неравномерности теплового контакта образца с нагревателем. Для выделения напряжения эффекта Нернста–Эттингсгаузена на фоне напряжений четных по магнитному полю эффектов измерения проводятся для двух противоположных направлений магнитного поля. Измерения ведутся в режиме нагревания измерительной ячейки, предварительно охлажденной жидким азотом. Длительность цикла измерения от  $T = 77$  до 300 К составляет примерно два часа, что обеспечивает достаточно медленное изменение температуры образца. Типичная используемая в эксперименте величина магнитного поля составляет 1.8 Т, а градиента температуры — порядка 100 К/см.

При подготовке образца его плоскости шлифуются, при этом особое внимание уделяется выравниванию плоскостей, перпендикулярных направлению  $\nabla T$ , так, чтобы они были параллельны друг другу. На одной из них делаются продольные канавки, в которые наплавляется индий, затем к подготовленной контактной площадке

с помощью проводящей пасты на основе мелкодисперсного серебра приклеиваются тонкие медные проводники, с которых снимается сигнал эффекта Нернста–Эттингсгаузена. В результате суммарное сопротивление контактов не превышает 1  $\Omega$ , что позволяет существенно снизить уровень шумов в измерительной цепи. Типичные размеры образца составляют 3–4 мм в направлении магнитного поля, 1 мм в направлении градиента температуры и 8–10 мм в направлении измерительного сигнала.

Измерения проводятся при  $T = 80$ –350 К, при этом погрешность определения значений КНЭ при измерении зависимости  $Q(T)$  не превышает 10%, а минимальное надежно фиксируемое значение КНЭ в единицах подвижности,  $Q/(k_B/e)$ , при  $T = 300$  К составляет  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

Проведенные тестовые измерения показали, что измеряемое напряжение линейно зависит от значений градиента температуры, магнитного поля и расстояния между измерительными зондами. Было также экспериментально установлено, что реальный градиент температуры на образце на 10% меньше градиента, рассчитанного из показаний термопары, вмонтированной в медные блоки, что вызвано падением части градиента на тепловом сопротивлении между этими блоками и образцом. Это соотношение практически не зависит от температуры, что позволяет при расчете значений  $Q$  проводить коррекцию на истинное значение градиента температуры на образце.

#### 4. Экспериментальные зависимости $Q(T)$

Полученные экспериментально температурные зависимости КНЭ для всех четырех серий образцов показаны на рис. 2–5. Отметим, что для образцов первых трех

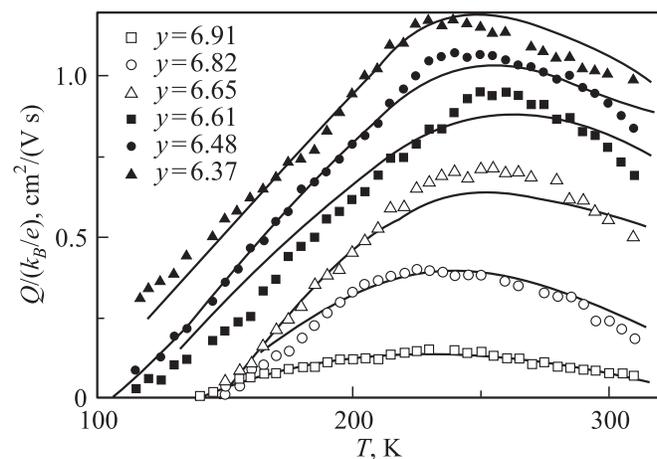
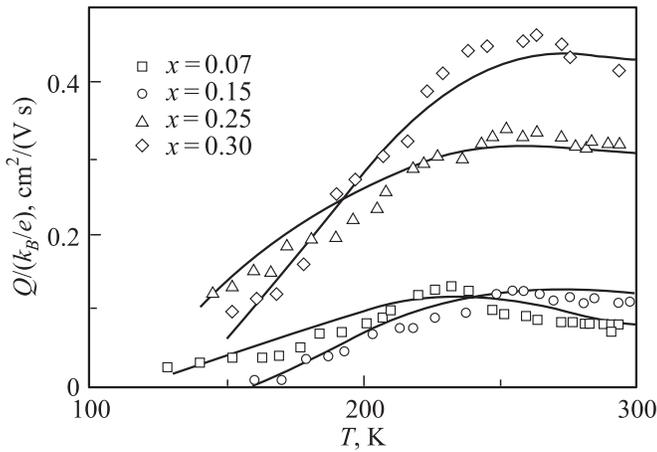
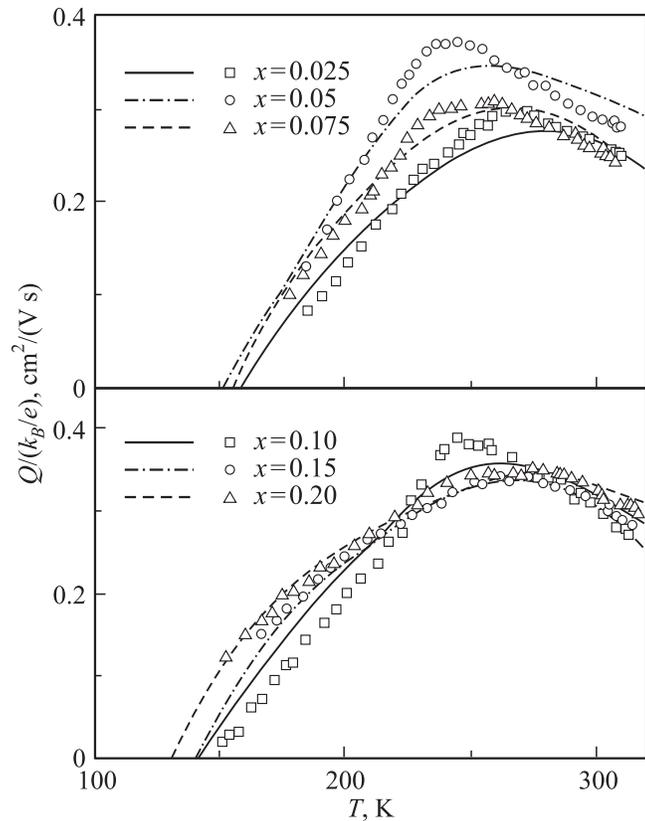


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена в образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Символы — экспериментальные данные, кривые — расчет по используемой модели.



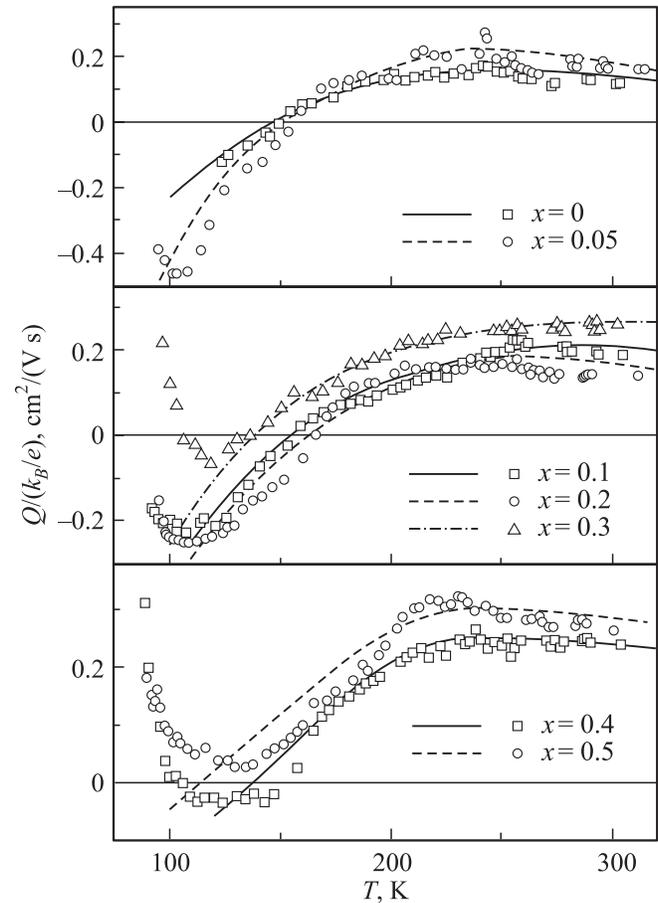
**Рис. 3.** Температурные зависимости КНЭ в образцах  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ . Символы — экспериментальные данные, кривые — расчет по используемой модели.



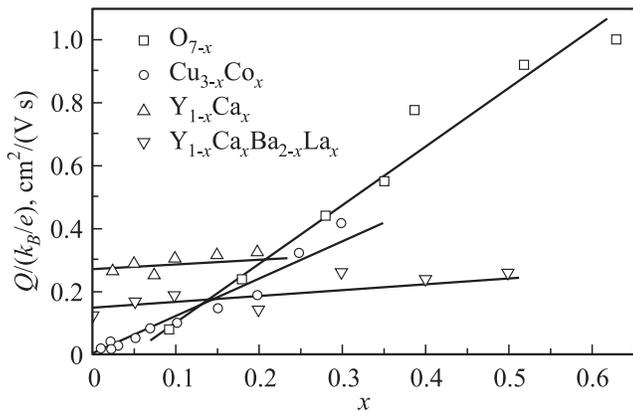
**Рис. 4.** Температурные зависимости КНЭ в образцах  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ . Символы — экспериментальные данные, кривые — расчет по используемой модели.

серий с малым уровнем легирования удалось измерить зависимости  $Q(T)$  только в области  $T > 150$  К, а для серии  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  при  $x < 0.07$  температурные измерения провести не удалось. Из рис. 2–5 видно, что в области  $T = 100–300$  К для всех исследованных типов отклонений от стехиометрии наблюдается качественно

аналогичное поведение КНЭ в зависимости от температуры. Значения КНЭ для ВТСП системы  $YBa_2Cu_3O_y$  в нормальной фазе очень малы, для составов, близких к стехиометрии,  $Q(300\text{ К})/(k_B/e) \leq 0.1\text{ cm}^2/(V \cdot s)$ , что на два-три порядка меньше, чем значения  $Q$  в области смешанного состояния [24–26]. С ростом температуры от  $T = 100$  К значение КНЭ возрастает и достигает широкого максимума при  $T = 200–270$  К в зависимости от состава образца, а затем незначительно падает вплоть до  $T = 300$  К. Отметим, что хотя КНЭ при  $T = 300$  К всегда положителен, в случае образцов состава  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  наблюдается переход к значениям  $Q < 0$  в области низких температур ( $T < 130–160$  К). Однако, наличие температурного интервала, в котором  $Q < 0$ , очевидно, не связано с влиянием именно одновременного легирования  $YBa_2Cu_3O_y$  кальцием и лантаном. Это подтверждается присутствием данного участка и на зависимости  $Q(T)$  для стартового (нелегированного) образца серии  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  (рис. 5). Отметим, что в области  $T > 150$  К эта зависимость практически идентична полученной для  $YBa_2Cu_3O_{6.82}$  (рис. 2). В образцах первых трех серий переход к отрицательным значениям КНЭ не наблюдался в связи с тем, что в этих



**Рис. 5.** Температурные зависимости КНЭ в образцах  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ . Символы — экспериментальные данные, кривые — расчет по используемой модели.



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости значений КНЭ при  $T = 300$  К в исследуемых системах.

случаях удалось измерить зависимость  $Q(T)$  в области низких температур только для образцов с достаточно сильной степенью отклонения от стехиометрии, для которых абсолютные значения  $Q$  относительно велики. Для образцов серии  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  вследствие эффекта компенсации примесями зарядового влияния друг на друга значения как критической температуры, так и кинетических коэффициентов (удельного сопротивления, коэффициентов Холла и термоэдс) слабо изменяются при увеличении уровня легирования [23]. Аналогично и величина  $Q(300$  К) остается очень низкой при всех исследованных  $x$ , что и дает возможность четко наблюдать переход к отрицательным значениям КНЭ в области низких температур. Таким образом, по нашему мнению, переход к отрицательным значениям КНЭ является общей особенностью поведения КНЭ в  $YBa_2Cu_3O_y$ , проявляющейся в случае его очень малых абсолютных значений.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости значений КНЭ при  $T = 300$  К для всех четырех серий. Отметим, что эти значения были получены для всех исследованных образцов благодаря более высокой чувствительности использованной методики при измерениях в стационарном по температуре режиме. Это позволило обнаружить, что для образцов, максимально близких по составу к стехиометрическому, значение  $Q/(k_B/e)$  при  $T = 300$  К становится крайне малым (вплоть до  $0.016$   $cm^2/(V \cdot s)$  для образца  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  при  $x = 0.01$ ). Очевидно, что абсолютные значения  $Q$  для двух различных типов отклонений от стехиометрии изменяются качественно различным образом. Для  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  с варьируемым содержанием кислорода, как и для  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ , значение КНЭ при  $T = 300$  К существенно возрастает с ростом уровня легирования по близкому к линейному закону. В результате в образце с максимальным отклонением от кислородной стехиометрии ( $YBa_2Cu_3O_{6.36}$ )  $Q(T = 300$  К) достигает значения  $1$   $cm^2/(V \cdot s)$ . В системах  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  КНЭ с ростом  $x$  изменяется очень незначительно (отметим,

что качественно аналогичным образом в исследованных сериях изменяются абсолютные значения и других кинетических коэффициентов, а также значение критической температуры, см. данные таблицы). Очевидно, что подобное различие в поведении КНЭ вызвано различиями в изменении зарядового баланса в решетке под действием исследованных легирующих примесей: в первых двух сериях образцов отклонение от стехиометрии приводит к его сильному изменению, в то время как в третьей и четвертой благодаря компенсации заряда, вносимого кальцием, уменьшением содержания кислорода ( $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ) или зарядом второй легирующей примеси ( $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ ), зарядовое состояние образцов остается почти неизменным [4]. В то же время все особенности температурных зависимостей  $Q(T)$  во всех четырех сериях образцов остаются неизменными.

На основании полученных данных можно выделить общие особенности поведения КНЭ в нормальной фазе, характеризующие легированные ВТСП системы  $YBa_2Cu_3O_y$  в целом.

1) КНЭ при  $T = 300$  К положителен, его величина при составах, близких к стехиометрии, крайне мала. При очень малых абсолютных значениях  $Q$  в области температур  $T < 150$  К наблюдается переход к его отрицательным значениям.

2) При понижении температуры КНЭ слабо возрастает, затем зависимость  $Q(T)$  демонстрирует широкий максимум, после чего происходит быстрое падение значения  $Q$ . Вид зависимости  $Q(T)$  остается качественно неизменным при различных типах отклонений от стехиометрии.

3) Влияние отклонений от стехиометрии на абсолютное значение КНЭ определяется изменением зарядового баланса в решетке. При увеличении дефицита кислорода или при неизовалентном замещении кобальтом цепочечной меди значения  $Q(300$  К) сильно возрастают; в образцах, легированных кальцием (одиночно или совместно с замещением  $Co \rightarrow Cu(1)$ ), КНЭ изменяется незначительно.

4) При всех типах отклонений от стехиометрии абсолютное значение КНЭ изменяется таким же образом, как и значения других кинетических коэффициентов, и коррелирует при этом с изменением сверхпроводящих свойств  $YBa_2Cu_3O_y$ .

## 5. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось во введении, систематический анализ поведения КНЭ в ВТСП материалах ранее не проводился. Предпринимавшиеся немногочисленные попытки такого анализа ограничивались в большинстве случаев обсуждением зависимости  $Q(T)$ , полученной для конкретного образца, и не рассматривали поведение КНЭ в совокупности с данными для других кинетических коэффициентов. Далее проводится комплексный анализ всех описанных выше экспериментальных данных по зависимостям  $Q(T)$  совместно с результатами,

Составы, критическая температура, значения кинетических коэффициентов при  $T = 300$  К и параметров зонного спектра, определенных из анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс в рамках модели узкой зоны, для исследованных образцов

$x$	$y$	$T_c, K$	$S, \mu V/K$ ( $T = 300 K$ )	$R_H \cdot 10^3, cm^3/C$ ( $T = 300 K$ )	$F$	$W_D, meV$	$C = W_\sigma/W_D$	$b$
$YBa_2Cu_3O_y$								
–	6.91	89.5	2.5	0.48	0.508	85	0.35	0
–	6.82	87.2	12.5	1.75	0.533	135	0.34	0
–	6.72	66.5	16.4	2.74	0.547	185	0.33	0
–	6.65	60.0	29.0	3.41	0.552	225	0.32	0
–	6.61	57.1	35.8	4.36	0.586	270	0.30	0
–	6.48	34.7	64.1	8.98	0.615	420	0.28	0
–	6.37	< 4.2	176.0	13.96	0.625	530	0.24	0
$YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$								
0.02	6.98	93.1	1.7	1.10	0.504	70	0.41	0
0.03	6.99	92.6	3.1	1.63	0.508	80	0.40	0
0.05	7.00	92.2	5.0	2.50	0.514	80	0.43	0
0.07	7.01	91.8	7.8	3.31	0.517	125	0.25	0
0.1	7.02	87.9	11.0	4.16	0.523	150	0.25	0
0.15	7.04	76.9	19.6	6.00	0.533	190	0.23	0
0.2	7.04	67.9	30.6	6.72	0.544	230	0.21	0
0.25	7.05	60.6	37.1	7.32	0.544	360	0.17	0
0.3	7.06	49.7	57.8	8.26	0.554	440	0.16	0
$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$								
0	6.73	63.7	17.8	2.23	0.528	175	0.31	0
0.025	6.72	70.8	14.0	2.17	0.524	170	0.26	–0.003
0.05	6.70	72.0	12.4	2.15	0.517	180	0.23	–0.005
0.075	6.68	75.1	13.3	2.13	0.511	200	0.21	–0.010
0.1	6.66	80.0	9.4	2.10	0.503	205	0.20	–0.012
0.15	6.58	80.6	9.3	2.09	0.494	220	0.19	–0.020
0.2	6.53	80.9	8.0	2.06	0.485	235	0.19	–0.027
$Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$								
0	6.83	85.6	8.3	1.81	0.514	170	0.27	0
0.05	6.84	81.4	8.3	1.76	0.508	190	0.22	–0.005
0.1	6.85	76.9	9.1	1.89	0.502	200	0.19	–0.011
0.2	6.86	75.1	9.2	1.96	0.492	235	0.16	–0.021
0.3	6.85	67.9	10.0	2.02	0.480	265	0.15	–0.033
0.4	6.87	66.9	9.4	1.98	0.470	275	0.14	–0.042
0.5	6.89	65.3	11.8	2.16	0.461	295	0.14	–0.052

полученными ранее для температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Холла на этих же образцах [4,19,22,23].

За основу для реализации подобного комплексного подхода выбрана модель узкой зоны, которая, как было неоднократно продемонстрировано в наших предыдущих публикациях, позволяет количественно описать температурные зависимости трех кинетических коэффициентов (удельное сопротивление, коэффициенты термоэдс и Холла), полученные для образцов различного состава ВТСП различных систем [4,19,21–23]. Ранее мы провели детальный теоретический анализ особенностей эффекта Нернста–Эттинггаузена в проводниках с узкой проводящей зоной и показали, что данная модель может быть использована для интерпретации эксперименталь-

ных данных по зависимостям  $Q(T)$  [20]. Было показано, что в случае, когда ширина проводящей зоны сравнима с величиной фермиевского размытия, характер энергетической зависимости времени релаксации  $\tau(\varepsilon)$  не оказывает в отличие от классической теории электронных явлений переноса существенного влияния на поведение КНЭ. Выполненные в [20] расчеты показали, что знак, величина и характер температурной зависимости КНЭ определяются главным образом степенью отклонения дисперсионной зависимости  $\varepsilon(k)$  от квадратичного закона, в то время как другие детали строения зонного спектра оказываются менее существенными и в первом приближении могут не учитываться в расчетах. Это позволило предложить и обосновать способ модельной аппроксимации функций плотности состояний  $D(\varepsilon)$ ,

дифференциальной проводимости  $\sigma(\varepsilon)$  и холловской проводимости  $\sigma_H(\varepsilon)$ , учитывающий наличие асимметрии зависимости  $\varepsilon(k)$  и позволяющий получить расчетные кривые  $Q(T)$ , качественно соответствующие экспериментальным данным для легированного  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Эта аппроксимация, сохраняющая принятую для модели узкой зоны прямоугольную форму, показана на рис. 7. В рамках такой аппроксимации зависимость  $Q(T)$  может быть рассчитана по формуле [20]

$$Q = -\frac{1}{eT}u \left( \frac{I_{H1}}{I_0} - \frac{I_{H0}I_1}{I_0^2} \right), \quad (1)$$

где

$$I_0 = \int_{-W_\sigma/2+bW_D}^{W_\sigma/2+bW_D} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon,$$

$$I_{H0} = \int_{-W_\sigma/2+kW_D}^{W_\sigma/2+kW_D} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \text{sign}(\varepsilon - kW_D) d\varepsilon,$$

$$I_1 = \int_{-W_\sigma/2+bW_D}^{W_\sigma/2+bW_D} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon d\varepsilon,$$

$$I_{H1} = \int_{-W_\sigma/2+kW_D}^{W_\sigma/2+kW_D} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \text{sign}(\varepsilon - kW_D) \varepsilon d\varepsilon,$$

$$f_0 = \frac{1}{1 - \exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T]}$$

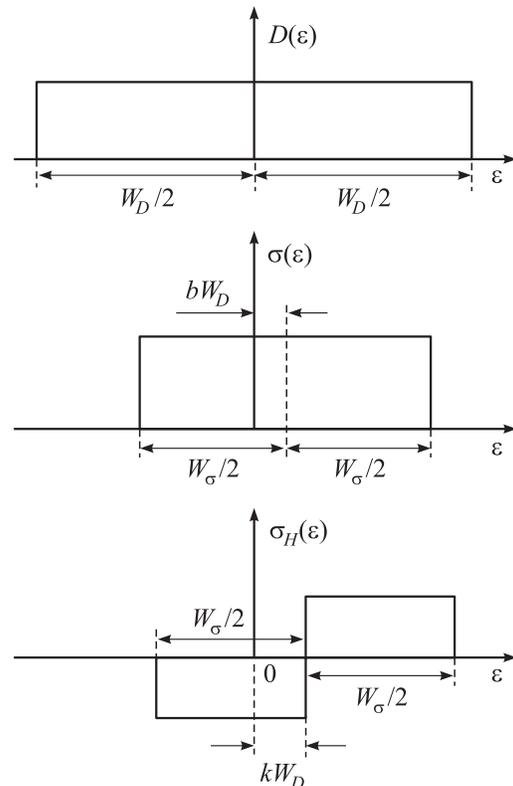
— функция распределения Ферми–Дирака,

$$\mu = k_B T \cdot \left( \ln \frac{FW_D/2k_B T}{(1-F)W_D/2k_B T} - bW_D \right)$$

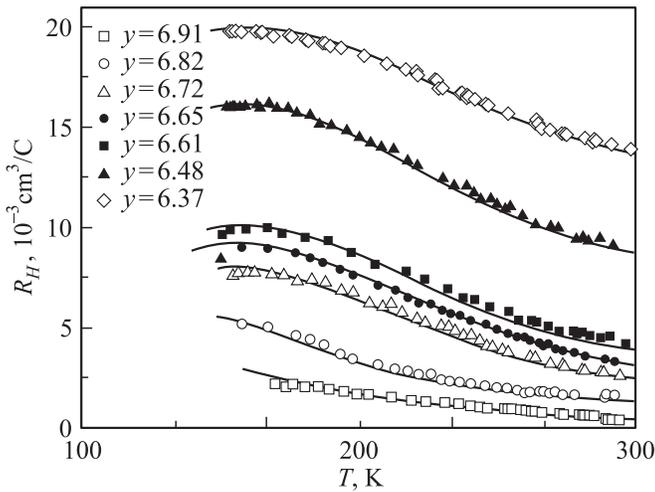
— электрохимический потенциал,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $F = n/N$  — степень заполнения проводящей зоны электронами,  $W_D$  — полная эффективная ширина зоны,  $W_\sigma$  — эффективная ширина интервала делокализованных (проводящих) состояний,  $n, N$  — полное число электронов и состояний в зоне соответственно,  $b$  — степень асимметрии проводящей зоны,  $k$  — степень асимметрии дисперсионной кривой,  $u$  — среднее по зоне значение подвижности электронов.

Таким образом, в общем случае зависимость  $Q(T)$  для образца конкретного состава описывается шестью модельными параметрами:  $F, W_D, W_\sigma, b, k, u$ . Однако, необходимо отметить следующее обстоятельство. При проведении комплексного анализа экспериментальных данных о температурных зависимостях кинетических коэффициентов значения первых четырех параметров ( $F, W_D, W_\sigma, b$ ) могут быть однозначно определены по зависимостям коэффициента термоэдс от температуры и должны затем использоваться при анализе зависимостей  $Q(T)$ , полученных для тех же образцов. В результате поведение КНЭ определяется только двумя

дополнительными параметрами —  $k$  и  $u$ . При этом величина подвижности, являясь множителем в (1), оказывается существенной только при расчете абсолютных значений КНЭ, не влияя на вид его температурной зависимости. Таким образом, при заранее известных значениях параметров  $F, W_D, W_\sigma$  и  $b$  характер зависимости  $Q(T)$  полностью определяется величиной параметра  $k$ , а абсолютные значения  $Q$  — величиной параметра  $u$ , что позволяет однозначно находить значения этих параметров из анализа экспериментальных данных для  $Q(T)$ . Таким образом, изучение эффекта Нернста–Эттингсгаузена в проводниках с узкой зоной, как и в классическом случае, может быть использовано для определения подвижности носителей заряда. При этом экспериментальное исследование и анализ КНЭ в этом случае является весьма эффективным и информативным методом. Во-первых, при исследовании поликристаллических образцов межкристаллитные прослойки существенно влияют на измеряемую величину удельного сопротивления, что приводит к погрешности в определении абсолютных значений  $\sigma$ . Во-вторых, для случая узкой зоны холловская концентрация не соответствует истинной концентрации носителей [4]. Оба этих факта оказываются весьма существенными при анализе экспериментальных данных для ВТСП материалов и приводят к тому, что определение значения подвижности по результатам резистивных и холловских измерений как  $u = \sigma R_H$  является некорректным.



**Рис. 7.** Способы модельной аппроксимации функций плотности состояний, дифференциальной проводимости и холловской проводимости, используемые при анализе зависимостей  $Q(T)$ .



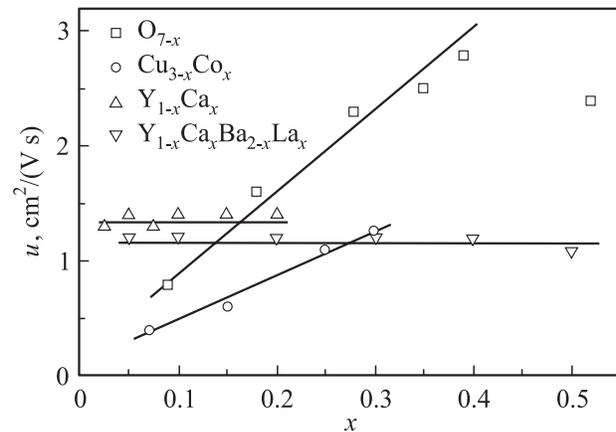
**Рис. 8.** Температурные зависимости коэффициента Холла в образцах  $YBa_2Cu_3O_y$ . Символы — экспериментальные данные, кривые — расчет по используемой модели.

Дополнительно отметим, что используемая модификация аппроксимации зависимости  $\sigma_H(\epsilon)$  не оказывает влияния на расчетные зависимости  $S(T)$ , но может существенно изменить вид расчетной кривой  $R_H(T)$ . По этой причине согласие зависимостей  $R_H(T)$ , рассчитанных при определенных по  $S(T)$  и  $Q(T)$  значениях модельных параметров, с экспериментальными данными должно использоваться в качестве дополнительного контроля правомерности предложенного комплексного подхода к анализу электронных явлений переноса в ВТСП материалах. В частности, как показано в [20], это обстоятельство приводит к необходимости выбора при анализе зависимостей  $Q(T)$  отрицательных значений параметра  $k$ . В связи с этим для каждого образца исследованных серий мы провели расчет температурной зависимости коэффициента Холла с использованием значений модельных параметров, определенных из анализа как коэффициента термоэдс ( $F, W_D, W_\sigma$  и в случае несимметричной зоны  $b$ ), так и коэффициента Нернста–Эттингсгаузена ( $k$ ). Во всех случаях удалось достичь хорошего качественного согласия экспериментальных и расчетных зависимостей  $R_H(T)$ . В качестве примера на рис. 8 приведены результаты эксперимента и расчета с помощью используемого нами подхода для температурных зависимостей коэффициента Холла, полученные для серии образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  с варьируемым содержанием кислорода. Видно, что определенные из анализа зависимостей  $S(T)$  и  $Q(T)$  значения модельных параметров позволяют удовлетворительно описать и зависимости  $R_H(T)$ . Таким образом, с помощью модели узкой зоны при использовании единого набора параметров, характеризующих особенности строения зонного спектра и свойств системы носителей заряда, удается одновременно количественно описать температурные зависимости коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена и качественно — особенности температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла.

Отметим, что далеко не каждый произвольно взятый набор модельных параметров, способных описать зависимость  $Q(T)$ , дает качественно верный вид зависимости  $R_H(T)$ . Незначительное отклонение значений модельных параметров от величин, определенных из анализа коэффициента термоэдс и КНЭ, приводит к сильному изменению вида расчетной кривой  $R_H(T)$  (например, к росту значения  $R_H$  при увеличении температуры, а также к смене знака коэффициента Холла или даже его отрицательным значениям во всем диапазоне температур, что не соответствует результатам эксперимента). То обстоятельство, что теоретически рассчитанный по зависимостям  $S(T)$  и  $Q(T)$  набор значений модельных параметров соответствует качественно верному виду зависимости  $R_H(T)$  является еще одним доказательством правильности их определения и правомерности используемого нами подхода в целом.

На основе описанного подхода проанализированы температурные зависимости кинетических коэффициентов, полученные для четырех исследованных серий образцов. Как указывалось выше, на первом этапе на основе анализа зависимостей  $S(T)$  были определены значения основных параметров зонного спектра ( $F, W_D, W_\sigma, b$ ). Детали проведенного анализа подробно описаны в наших предыдущих публикациях [4,19,22,23], а полученные значения приведены в таблице. Далее эти значения были использованы при анализе экспериментальных зависимостей КНЭ. Расчетные зависимости  $Q(T)$  для всех серий образцов приведены на рис. 2–5 совместно с экспериментальными данными. Видно, что во всех случаях удается достичь хорошего согласия расчетных кривых с экспериментальными данными. Это позволило определить значения подвижности  $u$  и степени асимметрии дисперсионной кривой  $k$  для всех исследованных образцов (рис. 9, 10).

Анализируя данные по значению подвижности носителя заряда (рис. 9), необходимо, прежде всего, отметить ее крайне низкие значения, характерные для всех исследованных серий образцов. По нашему мнению, это является следствием большой величины эффективной массы носителей заряда, что свойственно



**Рис. 9.** Концентрационные зависимости значений подвижности носителей заряда в исследуемых системах.

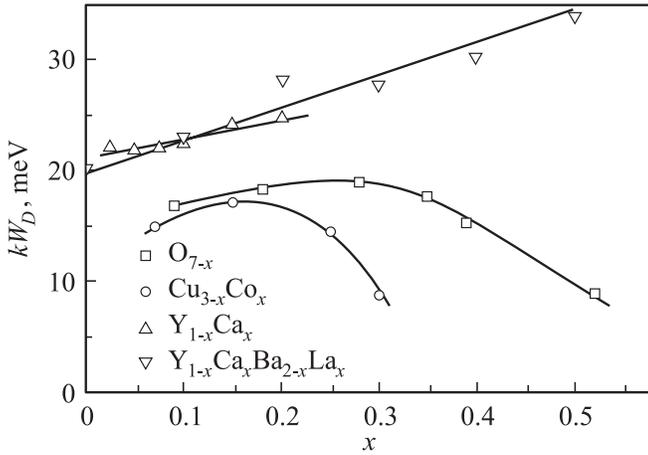


Рис. 10. Концентрационные зависимости степени асимметрии дисперсионной кривой в исследуемых системах.

узкозонным системам. В этой связи отметим, что имеющиеся в литературе оценки  $m^*$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  дают значение  $m^* = (10-40)m_0$  [27,28]. Динамика изменения значения подвижности различна для серий образцов с различным типом отклонения от стехиометрии: для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с варьируемым содержанием кислорода и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$  наблюдается близкий к линейному рост подвижности с увеличением значения  $x$  (исключение составляет только последний образец системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с максимальным дефицитом кислорода), а в образцах  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  значение подвижности с ростом уровня легирования практически не меняется. Для интерпретации такого поведения подвижности необходимо учесть следующие обстоятельства. С одной стороны, как показывает анализ зависимостей  $S(T)$ , во всех исследованных сериях с ростом уровня легирования происходит увеличение степени разупорядочения кислородной подсистемы (см. результаты анализа в работах [4,19,22,23], а также данные по значению параметра  $C = W_\sigma/W_D$ , характеризующего степень упорядочения системы, в таблице). Это должно приводить к увеличению вероятности рассеяния и уменьшению времени релаксации носителей заряда. В результате, поскольку  $u \propto \tau$ , подвижность носителей заряда будет уменьшаться. С другой стороны, расширение узкой зоны должно вызывать уменьшение значения эффективной массы, вследствие чего подвижность носителей будет увеличиваться, так как  $u \propto (m^*)^{-1}$ . Оба эти процесса реализуются с ростом степени легирования, оказывая на величину подвижности противоположное воздействие. В зависимости от того, какой из них будет преобладать, значение  $u$  может либо расти, либо уменьшаться. Как видно из таблицы, в образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$  наблюдается значительно более сильное расширение зоны, чем в образцах, легированных кальцием, и при двойном легировании. Следовательно, в данном случае более сильное уменьшение эффективной массы преобладает над уменьшением времени релаксации, в результате чего

величина подвижности увеличивается. Для обеих серий образцов, содержащих кальций, как уже отмечалось, характерен эффект зарядовой компенсации воздействия легирующих примесей [4,21]. Естественно, что несмотря на это, с ростом уровня легирования в обеих сериях происходит рост беспорядка и дефектности структуры, однако этот процесс выражен не столь ярко, как в сериях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ . В результате наблюдаемое расширение зоны в сериях, легированных кальцием, менее значительно (см. таблицу), и два рассмотренных нами процесса уменьшения эффективной массы и уменьшения времени релаксации компенсируют влияние друг друга на величину подвижности, благодаря чему ее значение практически не меняется с ростом уровня легирования.

Важно понимать, что подвижность, анализ поведения которой мы проводим, представляет собой параметр модели узкой зоны. Несмотря на то что она определяется из данных по КНЭ, она не является нернстовской подвижностью в классическом смысле и не равна, как в случае широкой зоны, отношению  $Q/(k_B/e)$ . Как отмечалось ранее при проведении теоретического анализа КНЭ в проводниках с узкой зоной [20], это связано, в первую очередь, с одновременным присутствием в транспортном потоке носителей с положительной и отрицательной эффективными массами. Таким образом, в нашем анализе речь идет о подвижности носителей заряда в исследованных системах в предположении их узкозонной электронной структуры. Из этого вытекает бессмысленность прямого сравнения полученного нами значения „нернстовской“ подвижности с классической холловской подвижностью  $u_H$ , определяемой произведением  $R_H\sigma$ . Однако, можно сравнить значение подвижности, рассчитанное нами из анализа зависимостей  $Q(T)$ , с подвижностью, определяемой из анализа коэффициента Холла и удельной проводимости в рамках модели узкой зоны. Используя формулы для этих двух кинетических коэффициентов в рамках модели узкой зоны [4,19], а также учитывая принятый нами способ аппроксимации функции  $\sigma_H(\epsilon)$ , мы получили выражение для „холловской“ подвижности в рамках модели узкой зоны в виде

$$u_H = R_H\sigma \times \frac{(1 + e^{(-W_\sigma/2 - \mu)/k_B T})^{-1} - (1 + e^{(W_\sigma/2 - \mu)/k_B T})^{-1}}{2(1 + e^{(kW_D - \mu)/k_B T})^{-1} - (1 + e^{(W_\sigma/2 + kW_D - \mu)/k_B T})^{-1} - (1 + e^{(-W_\sigma/2 - kW_D - \mu)/k_B T})^{-1}}, \quad (2)$$

где  $R_H$  и  $\sigma$  — экспериментально измеряемые значения коэффициента Холла и удельной проводимости.

Величину удельного сопротивления на поликристаллических образцах трудно определить с высокой степенью достоверности в связи с наличием в них различных дефектов. Тем не менее с учетом теоретической значимости сравнения значений „холловской“ и „нернстовской“ подвижностей мы провели их расчет, исходя из наших данных по измерению удельного сопротивления и коэффициента Холла. Для этого

выбран образец серии  $YBa_2Cu_3O_y$  с  $y = 6.91$ , который демонстрировал очень низкое значение удельного сопротивления ( $\rho(T = 300\text{ K}) = 0.54\text{ m}\Omega\text{cm}$ ), близкое к результатам, полученным на монокристаллах. Величина подвижности, рассчитанная по формуле (2) с учетом наших экспериментальных данных, оказалась равной  $u = 1.3\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , что близко к ее значению, определенному из анализа КНЭ ( $u_H = 0.8\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ). Обнаруженное отличие в значениях  $u$  и  $u_H$  может быть связано как с незначительным влиянием дефектов, так и с отсутствием учета анизотропии транспортных свойств при выполнении теоретических расчетов, что может привести к завышению значения подвижности, рассчитанной из данных по удельному сопротивлению и коэффициенту Холла. В рамках используемой модели полученное согласие значений  $u$  и  $u_H$  может считаться вполне удовлетворительным.

Обсудим теперь динамику степени асимметрии дисперсионной зависимости  $\varepsilon(k)$  в исследованных сериях образцов. Напомним, что в случае простой аппроксимации прямоугольниками параметр  $k$ , характеризующий эту асимметрию, определяется как величина сдвига точки смены знака функции холловской проводимости относительно середины узкой зоны (рис. 7 [20]). Не следует напрямую связывать значение этого параметра с параметром асимметрии  $b$ , определяемым из анализа коэффициента термоэдс, который связан с асимметрией функции плотности состояний. В отличие от параметра  $b$ , равного нулю в сериях образцов, не содержащих кальция, асимметрия функции холловской проводимости  $\sigma_H(\varepsilon)$  наблюдается, как следует из наших расчетов, во всех исследованных сериях. Более того, как показано в [20], только учет этой асимметрии позволяет получить расчетные зависимости  $Q(T)$ , качественно соответствующие экспериментальным данным. Асимметрия функции плотности состояний в системе  $YBa_2Cu_3O_y$  возникает только при введении в решетку кальция и вызвана, по нашему мнению, тем, что кальций вносит дополнительные состояния в проводящую зону. В отличие от этого, асимметрия дисперсионной зависимости  $\varepsilon(k)$  не связана со специфическим влиянием какой-либо примеси и является фундаментальным свойством системы  $YBa_2Cu_3O_y$ . Отметим, что этот вывод находит подтверждение в работах, посвященных обсуждению существования в ВТСП материалах сингулярности ван Хофа, приводящей не только к наличию узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми, но и к различному виду зависимости  $\varepsilon(k)$  в различных направлениях  $k$ -пространства (см., например, обзор [29]).

При анализе изменения характера дисперсионной зависимости удобнее пользоваться не самими значениями параметра  $k$ , а перейти к абсолютным значениям энергетического сдвига функции холловской проводимости  $kW_D$ . Концентрационные зависимости значения  $kW_D$  для всех исследованных серий образцов приведены на рис. 10. Как и в случае изменения значений подвижности носителей заряда, четко прослеживаются

две различные тенденции в изменении энергетического сдвига с ростом степени легирования для образцов, содержащих и не содержащих кальция. Для серии состава  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  при увеличении дефицита кислорода и серии  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  при увеличении содержания кобальта величина энергетического сдвига точки смены знака на зависимости  $\sigma_H(\varepsilon)$  незначительно возрастает в области малого уровня легирования, после чего быстро уменьшается. В отличие от этого, в серии, легированной кальцием, и в серии с двойным легированием энергетический сдвиг постоянно растет. Такая разница в динамике изменения асимметрии вызвана, по нашему мнению, спецификой влияния исследованных замещений на модификацию проводящей зоны.

Обсудим сначала результаты, полученные для серий  $YBa_2Cu_3O_y$  и  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ . Дефицит кислорода приводит к сильному расширению зоны и подавлению сверхпроводящих свойств (см. таблицу). Аналогичным образом действует на свойства  $YBa_2Cu_3O_y$  и замещение  $Co \rightarrow Cu$ , причем причина этого воздействия также заключается в изменении свойств кислородной подсистемы под действием неизоэлектронного легирования [19]. Дефицит кислорода, согласно данным работы [30], приводит к изменению как числа носителей, так и числа состояний в проводящей зоне. Очевидно, что число состояний изменяется и в системе  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ , причем это изменение также связано с влиянием дефицита кислорода, возникающего в ячейках, не содержащих кобальта. Логично предположить, что происходящее в этих сериях уменьшение числа состояний в зоне приводит к трансформации вида дисперсионной кривой  $\varepsilon(k)$ . Наши результаты показывают, что характер этой трансформации таков, что асимметрия зависимости  $\varepsilon(k)$  последовательно уменьшается и, видимо, должна исчезать при достаточно большом уровне легирования. Значение параметра  $k$  с ростом уровня легирования последовательно уменьшается от  $k = -0.28$  для образца  $YBa_2Cu_3O_{6.91}$  до  $-0.03$  и  $-0.02$  в максимально легированных образцах серий  $YBa_2Cu_3O_y$  и  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  соответственно. Некоторый рост величины энергетического сдвига  $kW_D$  в области слабого легирования связан, очевидно, с тем, что в этой области изменение числа состояний в зоне вследствие легирования еще незначительно, а эффективная ширина проводящей зоны уже заметно возрастает (см. таблицу). Таким образом, рост дефицита кислорода, а также увеличение содержания кобальта приводят к ослаблению асимметрии дисперсионной кривой  $\varepsilon(k)$ , что вызвано уменьшением числа зонных состояний.

Особенностью образцов  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  является специфическое воздействие кальция на структуру проводящей зоны. Внесение кальция дополнительных состояний в зону вызывает изменение вида функции плотности состояний, приводя к ее асимметрии [21,22]. При аппроксимации прямоугольниками это выражается в смещении центра

прямоугольника  $\sigma(\varepsilon)$  относительно центра прямоугольника  $D(\varepsilon)$  вниз по шкале энергии [4,19]. Такое изменение энергетической зависимости функции плотности состояний должно одновременно сказываться и на степени асимметрии дисперсионной зависимости  $\varepsilon(k)$ , усиливая ее. В связи с этим интересно отметить, что параметр асимметрии дисперсионной зависимости  $k$  и параметр  $b$ , характеризующий асимметрию функции  $D(\varepsilon)$ , имеют одинаковый (отрицательный) знак. В результате, как прямоугольник  $\sigma(\varepsilon)$ , так и прямоугольник  $\sigma_H(\varepsilon)$  смещаются вниз по шкале энергии относительно центра зоны. Данное обстоятельство указывает на то, что в отличие от воздействия уменьшения числа состояний в зоне в сериях  $YBa_2Cu_3O_y$  и  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ , внесение кальцием дополнительных состояний в проводящую зону, происходящее в системах  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ , приводит к росту асимметрии дисперсионной зависимости  $\varepsilon(k)$ .

В этой связи интересно сравнить данные по величине энергетического сдвига для серий с одиночным легированием кальцием и с двойным легированием. В первом случае энергетический сдвиг увеличивается с изменением содержания кальция достаточно слабо, а во втором наблюдается его более заметный рост (рис. 10). Такое отличие в динамике изменения степени асимметрии дисперсионной зависимости связано с различным характером эффекта компенсации воздействия кальция на зарядовый баланс системы в образцах  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ . В случае одиночного легирования кальцием увеличение его содержания вызывает одновременное уменьшение содержания кислорода, приводящее к росту беспорядка в кислородной подсистеме и уменьшению числа состояний в зоне. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению асимметрии дисперсионной зависимости аналогично наблюдаемому в серии с дефицитом по кислороду. Таким образом, происходят два встречных процесса — увеличение степени легирования кальцием и рост дефицита кислорода, которые оказывают на значение  $kW_D$  противоположное действие. Вследствие этого компенсирующего воздействия величина энергетического сдвига в серии  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  увеличивается незначительно. В серии  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  зарядовое воздействие кальция компенсируется одновременным неизовалентным замещением  $La^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$ , что приводит к сохранению значения кислородного индекса с ростом уровня легирования [23]. Следовательно, изменения состояния кислородной подсистемы не происходит, и мы получаем возможность наблюдать воздействие кальция в „чистом“ виде. В результате в серии с двойным легированием введение кальция оказывается единственным фактором, влияющим на величину энергетического сдвига, что и вызывает его существенно более сильный рост, чем в серии  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ .

Таким образом, привлечение для интерпретации концентрационных зависимостей параметров  $u$  и  $kW_D$  в исследованных сериях образцов данных, полученных

при комплексном анализе температурных зависимостей кинетических коэффициентов, позволяет непротиворечиво объяснить все полученные результаты. Это обстоятельство является веским аргументом в пользу правомерности используемого нами подхода для анализа электронных явлений переноса в легированных ВТСП системы  $YBa_2Cu_3O_y$  и, следовательно, в пользу вывода о наличии в их зонном спектре узкой проводящей зоны, оказывающей определяющее влияние на свойства данных материалов как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях.

## 6. Заключение

Таким образом, проведены систематическое экспериментальное исследование температурных зависимостей КНЭ в легированных ВТСП системы  $YBa_2Cu_3O_y$  в нормальной фазе и комплексный анализ полученных результатов совместно с данными для других кинетических коэффициентов на основе модели узкой зоны. Получены следующие основные результаты и выводы.

1) Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена в ВТСП системы  $YBa_2Cu_3O_y$  в нормальной фазе имеет крайне низкие значения. При  $T = 300$  К значения  $Q$  всегда положительны, при понижении температуры КНЭ слабо возрастает, затем зависимость  $Q(T)$  демонстрирует широкий максимум, после чего происходит быстрое падение значения  $Q$ . При малых абсолютных значениях в области температур  $T < 150$  К наблюдается переход к отрицательным значениям  $Q$ .

2) Увеличение дефицита кислорода и замещение  $Co \rightarrow Cu$  приводят к быстрому росту значений  $Q$ , при этом вид зависимости  $Q(T)$  качественно не меняется, в то время как одиночное замещение  $Ca \rightarrow Y$ , а также одновременное двойное легирование в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  оказывают на значение КНЭ и вид его температурной зависимости очень слабое воздействие. При этом для всех типов отклонений от стехиометрии абсолютное значение КНЭ изменяется таким же образом, как и значения других кинетических коэффициентов, и коррелирует с изменением сверхпроводящих свойств  $YBa_2Cu_3O_y$ .

3) Показано, что в рамках модели узкой зоны при использовании единого набора параметров, характеризующих особенности строения зонного спектра и свойств системы носителей заряда, удастся одновременно количественно описать температурные зависимости коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена и качественно — особенности температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла во всех исследованных системах.

4) Определены значения подвижности носителей заряда в исследованных образцах. По порядку величины она составляет единицы  $cm^2/(V \cdot s)$ . Для серий  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  с увеличением  $x$  наблюдается рост значений подвижности, который может быть вызван уменьшением значений эффективной массы при сильном расширении проводящей зоны.

В сериях  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  значение подвижности практически не зависит от уровня легирования, что связано с компенсацией влияния уменьшения значения эффективной массы уменьшением значения времени релаксации.

5) Для ВТСП системы  $YBa_2Cu_3O_y$  характерна асимметрия дисперсионной зависимости  $\varepsilon(k)$ . Это свойство является общим для данной системы и проявляется как в нелегированных образцах, так и в системах с различными типами замещений. Анализ данных по динамике степени асимметрии в системах  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  подтверждает сделанный ранее вывод о внесении кальцием дополнительных состояний в проводящую зону  $YBa_2Cu_3O_y$ .

## Список литературы

- [1] Y. Iye. In: Physical Properties of High Temperature Superconductors III / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1992).
- [2] N.P. Ong. In: Physical Properties of High Temperature Superconductors II / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1990).
- [3] A.B. Kaiser, C. Ucher. In: Studies of High Temperature Superconductors / Ed. A.V. Narlikar. Nova Science Publ., N.Y. (1991). Vol. 7.
- [4] V.E. Gasumyants. In: Advances in Condensed Matter and Materials Research. Vol. 1 / Ed. F. Gerard. Nova Science Publ., N.Y. (2001). P. 135.
- [5] F.J. Blatt. Solid State Phys. **4**, 200 (1957).
- [6] J.A. Clayhold, A.W. Linnen, F. Chen, C.W. Chu. Phys. Rev. B **50**, 6, 4252 (1994).
- [7] J.A. Clayhold. Phys. Rev. B **54**, 9, 6103 (1996).
- [8] M. Pekala, H. Bougrine, M. Ausloos. J. Phys. Condens. Matter **7**, 28, 5607 (1995).
- [9] P. Fournier, X. Jiang, W. Jiang, S.N. Mao, T. Venkatesan, C.J. Lobb, R.L. Greene. Phys. Rev. B **56**, 21, 14 149 (1997).
- [10] S. Lambrecht, M. Ausloos. Phys. Rev. B **53**, 21, 14 047 (1996).
- [11] Z.A. Xu, N.P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, S. Ushida. Nature **406**, 6795, 486 (2000).
- [12] Y. Wang, Z.A. Xu, T. Kakeshita, S. Ushida, S. Ono, Y. Ando, N.P. Ong. Phys. Rev. B **64**, 22, 224 519 (2001).
- [13] Y. Wang, N.P. Ong, T. Kakeshita, S. Ushida, D.A. Bonn, R. Liang, W.N. Hardy. Phys. Rev. Lett. **88**, 25, 257 003 (2002).
- [14] C. Capan, K. Behnia, J. Hinderer, A.G.M. Jansen, W. Lang, C. Marcenat, C. Marin, J. Flouquet. Phys. Rev. Lett. **88**, 5, 056 601 (2002).
- [15] H. Balci, C.P. Hill, M.M. Qazilbash, R.L. Greene. Cond-mat/0303469 (2003).
- [16] H. Kontani. Phys. Rev. Lett. **89**, 23, 237 003 (2002).
- [17] I. Ussishkin, S.L. Sondhi, D.A. Huse. Phys. Rev. Lett. **89**, 28, 287 001 (2002).
- [18] S. Tan, K. Levin. Cond-mat/0302248 (2003).
- [19] V.E. Gasumyants, V.I. Kiadanov, E.V. Vladimirskaaya. Physica C **248**, 3&4, 255 (1995).
- [20] В.Э. Гасумянц, Н.В. Агеев. ФТТ **43**, 10, 1761 (2001).
- [21] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, E.V. Vladimirskaaya, I.B. Patrino. Physica C **341–348**, 585 (2000).
- [22] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, И.Б. Патрина. ФТТ **40**, 12, 2145 (1998).
- [23] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrino. Supercond. Sci. Technol. **13**, 12, 1600 (2000).
- [24] M. Zeh, H.C. Ri, F. Kober, R.P. Huebener, A.V. Ustinov, J. Mannhart, R. Gross, A. Gupta. Phys. Rev. Lett. **64**, 26, 3195 (1990).
- [25] R.P. Huebener, F. Kober, H.C. Ri, K. Knorr, C.C. Tsuei, C.C. Chi, M.R. Scheuermann. Physica C **181**, 4–6, 345 (1991).
- [26] T. Sasaki, K. Yamada, K. Watanabe, S. Watauchi, K. Kishio, N. Kobayashi. Physica C **282–287**, 2009 (1997).
- [27] Z. Schlesinger, R.T. Collins, D. Kaisor, F. Holtzberg, G.V. Chandrashekhar, M.W. Shafer, T.M. Plaskett. Physica C **153–155**, 1734 (1988).
- [28] J. Molenda, T. Bak, A. Stoklosa. Physica C **207**, 1&2, 147 (1993).
- [29] R.S. Markiewicz. J. Phys. Chem. Solid. **58**, 8, 1179 (1997).
- [30] Ю.М. Байков, В.Э. Гасумянц, С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, В.И. Смирнов, В.А. Целищев. СФХТ **3**, 2, 254 (1990).