

# Определение параметров нормального состояния в легированных иттриевых ВТСП на основе анализа коэффициента термоэдс в рамках различных моделей электронного транспорта

© О.С. Комарова, В.Э. Гасумянц

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

E-mail: vgas@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2009 г.)

Проведен анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс для двух систем легированных иттриевых ВТСП —  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  ( $x = 0.1-0.6$ ) и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  ( $x = 0.05-0.3$ ) — на основе трех различных моделей электронного транспорта: двухзонной модели Ксина, двухзонной модели с дополнительным линейным по температуре членом и модели узкой зоны. Для схожих по физическому смыслу параметров различных моделей выявлены одинаковые тенденции в их изменении с ростом содержания примесей. Проанализированы механизмы воздействия исследованных примесей на параметры зонного спектра и системы носителей зарядов. Показано, что обнаруженные особенности динамики уровня Ферми в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  объясняются формированием при легировании кальцием дополнительного пика в функции плотности состояний, и проведена оценка энергетического положения этого пика.

## 1. Введение

Несмотря на многочисленные исследования, однозначные сведения о структуре энергетического спектра носителей заряда в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) и изменении его параметров при легировании на данный момент отсутствуют. В то же время очевидно, что наличие надежной информации по этим вопросам крайне необходимо для понимания как природы нормального состояния в данных материалах, так и физических причин реализации в них эффекта сверхпроводимости при аномально высоких температурах. Именно по этой причине имеется большое число работ, посвященных попыткам как теоретического, так и экспериментального определения основных особенностей строения зонного спектра различных ВТСП-соединений.

Одним из стандартных и часто используемых методов изучения зонной структуры различных материалов является экспериментальное исследование и количественный анализ электронных явлений переноса. Для описания температурных зависимостей кинетических коэффициентов в ВТСП-материалах в нормальном состоянии предлагались подходы, основанные на различных предположениях, включая варианты однозонных или двухзонных моделей зонного спектра (см., например [1–8]), а также достаточно нестандартные модели, предполагающие существование принципиальных особенностей в свойствах системы носителей заряда, например наличие бозонов при температурах выше температуры сверхпроводящего перехода [9,10]. Данные модели содержат различные по физическому смыслу параметры и в ряде случаев приводят к принципиально разным выводам об особенностях строения зонного спектра ВТСП-материалов и характере его модификации под действием легирования. Выбор модели, наиболее адекватно описывающей транспортные свойства данных

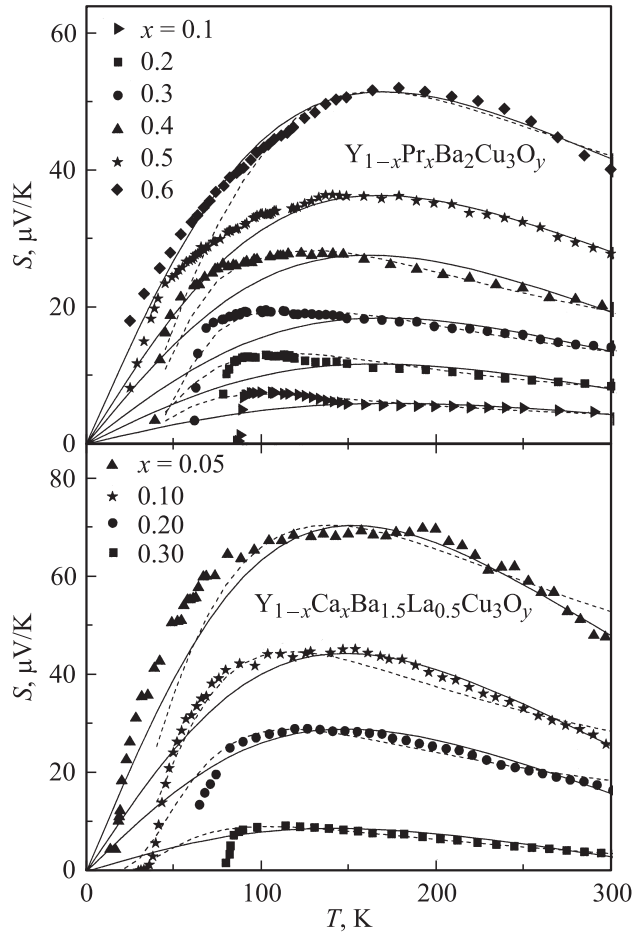
материалов, является одним из актуальных вопросов физики ВТСП-соединений.

Наиболее часто в литературе используются три модели описания температурного поведения коэффициента термоэдс  $S(T)$ . Первая из этих моделей — „двухзонная модель Ксина“ [1], вторая — „двухзонная модель с дополнительным линейным по температуре членом“ [2], третья — „модель узкой зоны“ [3]. Первые две модели, как было показано в [1,2,11,12], хорошо описывают экспериментальные данные для бесцепочечных висмутовой и галлиевой ВТСП-систем, в то время как последняя успешно применялась для анализа электронного транспорта в различных ВТСП-соединениях [13].

Цель настоящей работы состояла в проверке применимости моделей [1,2] для иттриевой ВТСП-системы и сравнении результатов, полученных при количественном анализе зависимостей коэффициента термоэдс  $S(T)$  в рамках всех трех моделей. Использование в рамках такого анализа экспериментальных данных, полученных для одних и тех же образцов с направленными изменениями состава, должно позволить, во-первых, выявить модель, адекватно описывающую особенности электронного транспорта в ВТСП-материалах, а во-вторых, при рассмотрении моделей, содержащих схожие по физическому смыслу параметры, получить надежные (или, возможно, однозначные) данные о характере изменения параметров нормального состояния под действием легирования различными примесями.

## 2. Объекты исследования

Для исследования были выбраны две системы:  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  ( $x = 0.1-0.6$ ) и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  ( $x = 0.05-0.3$ ), что определялось следующими обстоятельствами. Во-первых, для



**Рис. 1.** Температурная зависимость коэффициента термоэдс для двух исследованных ВТСП-систем. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по модели [2], штриховые — расчет по модели [3].

проведения сравнительного анализа результатов, полученных на основании различных моделей, необходимы сильные изменения абсолютных значений коэффициента термоэдс, что должно приводить к заметному изменению значений модельных параметров. Во-вторых, как утверждается во многих работах (см., например, [14–16]), замещение иттрия празеодимом ведет к локализации электронных состояний, что должно приводить к направленному изменению ряда параметров моделей, т.е. позволит дополнительно проверить их правомерность. В-третьих, введение кальция вызывает необычную по сравнению с другими замещениями в  $YBa_2Cu_3O_y$  трансформацию температурных зависимостей коэффициента термоэдс, они становятся качественно аналогичными зависимостям  $S(T)$  для висмутовой и таллиевой ВТСП-систем [13,17]. Наконец, увеличение содержания Pr и Ca в выбранных системах воздействует на значение коэффициента термоэдс противоположным образом: в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  наблюдается его рост, в то время как в  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  — падение. Экспериментальные результаты, использованные при проведении анализа представлены на рис. 1. Данные

зависимости  $S(T)$  получены нами на керамических образцах указанных выше составов и подробно описаны в работах [14,18].

### 3. Результаты анализа зависимостей $S(T)$ в рамках различных моделей

Представленные на рис. 1 экспериментальные данные были последовательно проанализированы в рамках трех выбранных нами моделей. В результате этого анализа для образцов различного состава обеих исследованных систем были определены (или в ряде случаев оценены) значения всех модельных параметров. Далее приведены краткие описания использованных моделей и результаты, полученные на основе каждой из них.

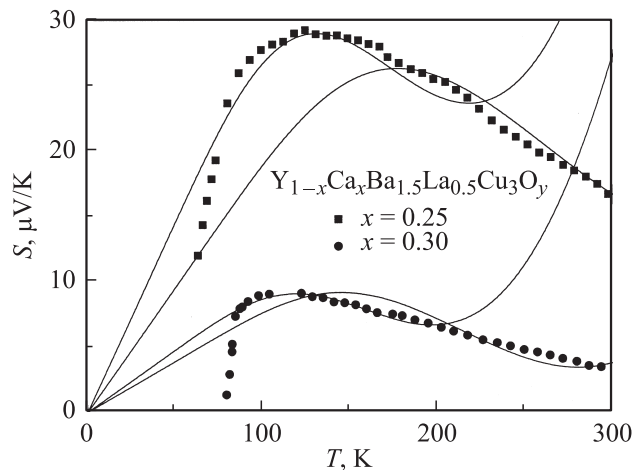
3.1. Двухзонная модель. Данная модель была предложена для описания зависимостей  $S(T)$  в системе  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$  [1]. В рамках этой модели предполагается, что в зонном спектре вблизи уровня Ферми  $E_F$  существуют две зоны, одна из которых сформирована плоскостями Cu–O и вносит вклад в дырочную проводимость металлического типа, а вторая — плоскостями Pb–O и приводит к электронной проводимости полупроводникового типа. Эта же модель применялась для висмутовой ВТСП-системы [11]. Значение коэффициента термоэдс в этом случае описывается стандартным выражением, учитывающим наличие двух типов носителей заряда,

$$S = \frac{\sigma^+ S^+ + \sigma^- S^-}{\sigma},$$

где  $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$  — суммарная проводимость электронов  $\sigma^-$  и дырок  $\sigma^+$ , а  $S^-$  и  $S^+$  — их парциальные коэффициенты термоэдс соответственно. Проводимость Cu–O-зоны имеет металлический тип; следовательно,  $\sigma^+ \sim 1/T$ , а проводимость Pb–O-зоны — полупроводниковый, т.е.  $\sigma^- \sim \exp(-E_g/2k_B T)$ , где  $E_g$  — ширина „полупроводниковой“ запрещенной зоны. Учитывая, что  $\sigma^+ \gg \sigma^-$ , коэффициент термоэдс можно описать выражением

$$S = AT + (B\lambda + CT) \exp(-\lambda/T), \quad (1)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\lambda$  — подгоночные параметры модели. При этом параметр  $A$  определяет вклад в проводимость подвижных носителей, находящихся в Cu–O-зоне: чем больше данный параметр, тем меньше концентрация дырок (т.е. тем больше концентрация электронов); параметр  $\lambda$  определяет ширину энергетического зазора между зоной, сформированной Pb–O-плоскостями, и зоной проводимости  $\lambda = E_g/2k_B$ , а параметры  $B$  и  $C$  являются просто подгоночными и конкретного физического смысла не имеют. Авторы [1] указывают на то, что зона, сформированная цепочками Cu–O в системе  $YBa_2Cu_3O_y$ , аналогична Pb–O-зоне в таллиевой системе. Данное обстоятельство должно позволить использовать



**Рис. 2.** Расчет зависимостей  $S(T)$  в двухзонной модели Ксина [1]. Символы — экспериментальные данные, линии — варианты расчета при различных наборах модельных параметров.

их модель для анализа электронного транспорта в иттриевых ВТСП.

Полученные нами результаты показывают, что модель Ксина не способна удовлетворительно описать экспериментальные зависимости  $S(T)$  для обеих исследованных в нашей работе систем. Согласно проведенным расчетам, удастся получить их вид либо в области температур  $T = 170–300$  К, но тогда невозможно достичь согласия экспериментальной и расчетной кривых в области максимума зависимости  $S(T)$ , либо, наоборот, в области максимума кривой  $S(T)$ , но в этом случае при  $T \approx 200$  К на расчетной кривой наблюдается минимум, а затем значения  $S$  резко возрастают (рис. 2). Тем не менее в дальнейшем для сравнительного анализа изменения значений модельных параметров под действием легирования для исследованных систем мы провели обработку

**Таблица 1.** Результаты обработки экспериментальных данных в рамках модели [1]

$x$	$A, \mu\text{V/K}$	$B, \mu\text{V/K}^2$	$C, \mu\text{V/K}^2$	$E_g, \text{eV}$
$\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$				
0.2	0.098	-0.550	0.563	0.120
0.3	0.151	-0.912	1.056	0.122
0.4	0.204	-1.146	1.208	0.126
0.5	0.264	-1.406	1.396	0.131
0.6	0.358	-1.740	1.412	0.138
$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$				
0.05	0.408	-3.456	2.636	0.189
0.10	0.261	-2.154	2.516	0.166
0.15	0.218	-1.799	2.291	0.161
0.20	0.216	-1.587	1.912	0.149
0.25	0.192	-1.512	1.956	0.147
0.30	0.078	-1.194	2.252	0.142

всех экспериментальных данных по формуле (1), выбрав первый вариант подбора параметров.

Полученные в рамках модели [1] изменения значений всех модельных параметров для систем  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  представлены в табл. 1. Следует отметить, что все параметры (за исключением  $C$  для системы  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ) с ростом содержания примесей изменяются монотонно. В  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с увеличением содержания празеодима концентрация электронов (определяемая значением параметра  $A$ ) линейно возрастает, также возрастает и ширина запрещенной зоны  $E_g$ . В  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  с увеличением концентрации кальция параметры  $A$  и  $E_g$  убывают.

3.2. Двухзонная модель с дополнительной модельным линейным по температуре членом. Эта модель, изначально предложенная для описания температурных зависимостей коэффициента термоэдс в соединениях  $\text{CeNi}_x$  [19], была затем использована для их анализа в ВТСП-системах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  [2,11,12].

Основным предположением данной модели является наличие в функции плотности состояний  $D(E)$  на фоне стандартной широкой зоны узкого резонансного пика лоренцевой формы, расположенного вблизи уровня Ферми, при этом для упрощения расчетов ВТСП-материалы рассматриваются как изотропная среда. Согласно [19], из рассмотрения кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации при наличии резонансного пика следует температурная зависимость коэффициента термоэдс вида

$$S = \frac{AT}{B^2 + T^2},$$

где  $A = 2 \frac{(E_F - E_0)}{|e|}$ ,  $B = 3 \frac{(E_F - E_0)^2 + \Gamma^2}{\pi^2 k_B^2}$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $E_0$  и  $\Gamma$  — центр и полуширина пика, а величина  $(E_F - E_0)$  определяет положение уровня Ферми относительно середины пика  $D(E)$  и соответственно число носителей заряда (рис. 3, а). Отметим, что, согласно [11,12], полуширина резонансного пика  $\Gamma$  соответствует области делокализованных состояний в его середине, а состояния на краях этого пика являются локализованными, как показано на рис. 3, а. Для лучшего согласия расчетных и экспериментальных кривых  $S(T)$ , согласно мнению авторов [2], в выражение, описывающее зависимость  $S(T)$ , необходимо добавить дополнительный линейный член — слагаемое  $\alpha T$ , описывающее вклад стандартной металлической зоны, в результате

$$S = \frac{AT}{B^2 + T^2} + \alpha T. \quad (2)$$

Сравнение рассчитанных по формуле (2) кривых  $S(T)$  с экспериментом для серий  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  представлено на рис. 1. Отметим следующее. Для  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  модель [2] дает хорошее согласие экспериментальных и расчетных

**Таблица 2.** Результаты обработки экспериментальных данных в рамках модели [2]

$x$	$A, \mu\text{V}$	$B, \text{K}$	$\alpha, \mu\text{V}/\text{K}^2$	$E_F - E_0, \text{meV}$	$\Gamma, \text{meV}$
$\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$					
0.1	4185	236	-0.016	2.1	36.8
0.2	7326	219	-0.028	3.7	34.0
0.3	10665	215	-0.035	5.3	33.2
0.4	14703	202	-0.050	7.4	30.7
0.5	17097	196	-0.041	8.5	29.4
0.6	21648	186	-0.039	10.8	27.0
$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$					
0.05	31467	182	-0.098	15.7	23.7
0.10	23310	191	-0.101	11.7	27.5
0.15	17916	194	-0.071	9.0	29.0
0.20	17353	186	-0.074	8.7	27.8
0.25	16728	198	-0.079	8.4	29.8
0.30	6537	211	-0.041	3.3	32.8

кривых при больших содержаниях кальция ( $x > 0.1$ ), т.е. когда зависимости  $S(T)$  становятся качественно аналогичными наблюдаемым в висмутовых системах для которых и была предложена эта модель. Что касается другой исследованной системы —  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , то в этом случае хорошее соответствие эксперимента и расчета выявлено только для образца с  $x = 0.6$ . С уменьшением уровня легирования разброс в значениях параметров модели возрастает, а согласие расчетных и экспериментальных зависимостей ухудшается, особенно при низких температурах, включая область максимума кривой  $S(T)$ . Для образцов с минимальными значениями  $S$  при  $x = 0-0.15$  достичь удовлетворительного согласия эксперимента и расчета вообще не удается.

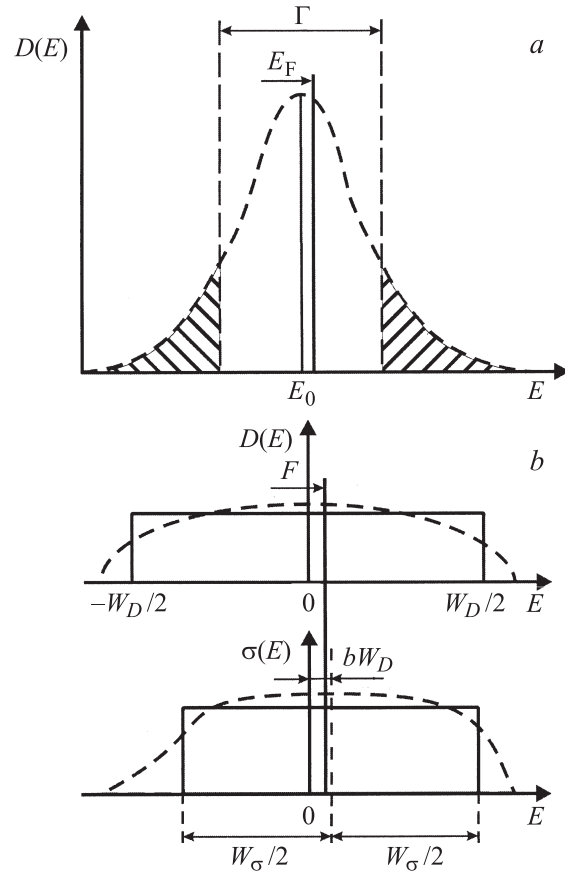
Расчитанные по формуле (2) значения модельных параметров для систем  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  представлены в табл. 2. В  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с увеличением концентрации празеодима ширина резонансного пика  $\Gamma$  линейно уменьшается, а значение  $(E_F - E_0)$  увеличивается, т.е. уровень Ферми сдвигается к верхнему краю зоны. В  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  с увеличением содержания кальция значение  $\Gamma$ , наоборот, увеличивается, а уровень Ферми приближается к середине зоны. Отметим, что значение параметра  $\alpha$  для обеих систем с ростом содержания примесей изменяется немонотонно. Согласно данной модели, это свидетельствует о немонотонном изменении вклада в значение коэффициента термоэдс широкой металлической зоны. Этот результат выглядит физически не совсем корректным.

**3.3. Модель узкой зоны.** Модель узкой зоны основана на предположении о наличии в зонном спектре ВТСП-материалов узкой проводящей зоны или узкого пика плотности состояний [3]. В этой модели для получения аналитических выражений для всех кинетических коэффициентов используется простейшая аппроксимация функций плотности состояний  $D(E)$  и

дифференциальной проводимости  $\sigma(E)$  прямоугольниками различной ширины (рис. 3, *b*). Модель содержит четыре основных параметра: полная эффективная ширина зоны  $W_D$ , эффективная ширина зоны „по проводимости“  $W_\sigma$ , степень заполнения зоны электронами  $F$ , равная отношению числа электронов к числу состояний в зоне, степень асимметрии зоны  $b$ . Отметим, что изменение при легировании отношения  $C = W_\sigma/W_D$  в рамках данной модели характеризует изменение степени локализации зонных состояний: чем меньше данный параметр, тем больше доля локализованных состояний. Коэффициент термоэдс в рамках использованной в [3] аппроксимации определяется выражением

$$S = -\frac{k_0}{e} \left\{ \frac{W_\sigma^*}{\text{sh} W_\sigma^*} \left[ \exp(-\mu^*) + \text{ch} W_\sigma^* - \frac{1}{W_\sigma^*} (\text{ch} \mu^* + \text{ch} W_\sigma^*) \ln \frac{\exp(\mu^*) + \exp(W_\sigma^*)}{\exp(\mu^*) + \exp(-W_\sigma^*)} \right] - \mu^* \right\}, \quad (3)$$

где  $W_D^* = \frac{W_D}{2k_B T}$ ,  $W_\sigma^* = \frac{W_\sigma}{2k_B T}$ ,  $\mu^* = \frac{\mu}{k_B T} = \ln \frac{\text{sh}(FW_D^*)}{\text{sh}[(1-F)W_D^*]} - bW_D^*$ ,  $\mu$  — уровень электрохимического потенциала.



**Рис. 3.** Модельные аппроксимации, используемые в расчетах. *a* — модель [2], вид функции плотности состояний, заштрихованные области соответствуют областям локализации; *b* — модель [3], вид функций плотности состояний и дифференциальной проводимости. Указаны параметры моделей.

**Таблица 3.** Результаты обработки экспериментальных данных в рамках модели [3]

$x$	$F$	$W_D, \text{meV}$	$W_\sigma, \text{meV}$	$C$	$b$	$E_F, \text{meV}$
$Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$						
0.1	0.507	180	33	0.183	0	1.26
0.2	0.51	260	37	0.144	0	2.6
0.3	0.514	315	46	0.148	0	4.5
0.4	0.516	405	44	0.109	0	6.5
0.5	0.519	505	52	0.103	0	9.6
0.6	0.526	595	60	0.1	0	15.5
$Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$						
0.05	0.550	333	53.95	0.162	-0.005	18.32
0.10	0.518	309	40.79	0.132	-0.012	9.27
0.15	0.512	258	43.34	0.168	-0.017	7.48
0.20	0.505	207	45.06	0.218	-0.023	5.80
0.25	0.507	156	36.82	0.236	-0.031	5.93
0.30	0.477	125	34.25	0.274	-0.036	1.66

Необходимо отметить, что основные параметры этой модели влияют на различные особенности температурной зависимости коэффициента термоэдс:  $F$  определяет значение коэффициента термоэдс в области высоких температур,  $W_D$  — положение максимума кривой  $S(T)$  по температурной шкале, а  $C$  — наклон зависимости в области температур выше максимума. Такая однозначность существенно упрощает подбор возможных значений модельных параметров при анализе экспериментальных зависимостей  $S(T)$  для конкретного образца.

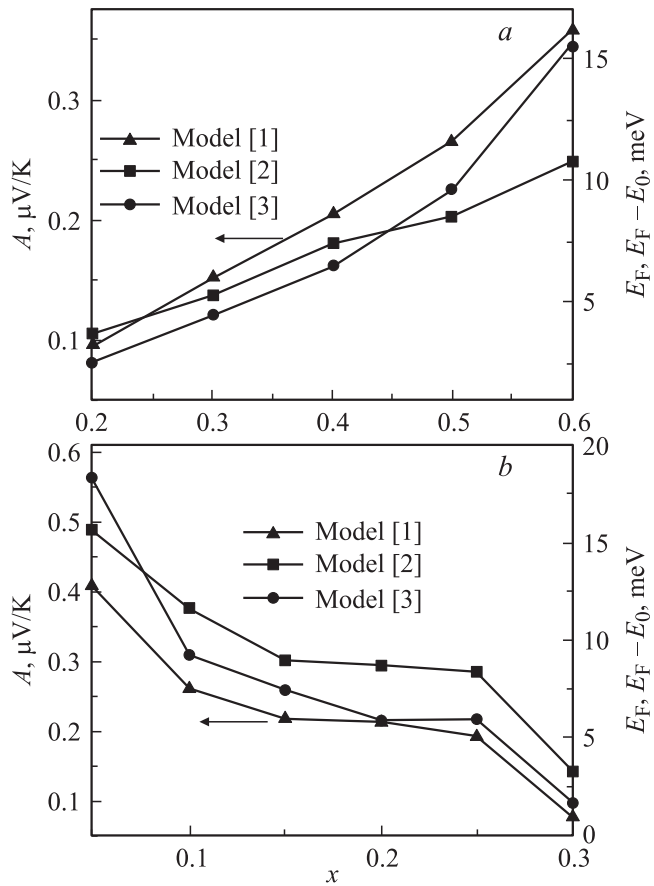
Расчетные кривые для некоторых из исследованных образцов приведены на рис. 1. Видно, что модель узкой зоны [3] в отличие от модели [2] очень хорошо описывает температурные зависимости коэффициента термоэдс при его небольших абсолютных значениях. Расхождение экспериментальных и расчетных кривых наблюдается только в области низких температур в случаях, когда абсолютные значения  $S$  для исследованных образцов превышают  $40\text{--}50 \mu\text{V/K}$ . Рассчитанные значения модельных параметров для систем  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  представлены в табл. 3. Отметим, что в обоих случаях изменения параметров  $F$ ,  $W_D$ ,  $C$  и  $b$  с ростом содержания примесей являются монотонными. В  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  с увеличением концентрации празеодима степень заполнения зоны электронами возрастает, эффективная ширина зоны увеличивается, а степень локализации зонных состояний уменьшается. В  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  с увеличением содержания кальция значения  $W_D$  и  $F$  уменьшаются, а значения  $C$  возрастают. При этом если для первой системы проводящая зона является симметричной ( $b = 0$ ) для всех образцов, то для второй степень асимметрии последовательно возрастает с ростом содержания кальция в согласии с данными [13] для различных кальцийсодержащих образцов иттриевых ВТСП. Подробный анализ физических причин обнаруженного изменения значений модельных

параметров в зависимости от содержания примесей приведен в [14,18] для систем  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  соответственно. Дополнительно отметим, что при типичных значениях модельных параметров зависимость  $\mu(T)$  является достаточно слабой, а значение  $\mu$  в области низких температур, т.е. положение уровня Ферми относительно середины зоны, может быть вычислено исходя из найденных значений параметров  $W_D$ ,  $F$  и  $b$ . В случае симметричной зоны  $E_F = (F - 1/2)W_D$ , а при наличии ее асимметрии положение  $E_F$  относительно середины проводящей полосы (т.е. прямоугольника, аппроксимирующего функцию  $\sigma(E)$ ) определяется как  $E_F = (F - 1/2)W_D - bW_D$ . Вычисленные таким образом значения уровня Ферми для всех исследованных образцов также приведены в табл. 3.

#### 4. Сравнительный анализ полученных результатов

Как следует из анализа использованных в настоящей работе моделей электронного транспорта, они содержат ряд параметров, имеющих аналогичный физический смысл. Это позволяет на основе сравнения результатов, найденных при обработке зависимостей  $S(T)$  в рамках различных моделей, получить более надежную информацию о модификации параметров нормального состояния в исследованных системах под действием легирования.

Прежде всего укажем, что в каждой из трех моделей есть параметр, значение которого характеризует количество электронов в зоне (или, другими словами, положение уровня Ферми), — это параметры  $A$ ,  $(E_F - E_0)$  и  $F$ . Согласно полученным результатам, для обеих исследованных систем изменение этих величин с увеличением содержания примесей качественно аналогично (табл. 1–3, рис. 4). Более того, значения уровня Ферми, определенные в рамках моделей [2] и [3], достаточно хорошо совпадают и количественно, хотя модель [3] в обоих случаях дает несколько более сильные их изменения с ростом содержания примесей. В системе  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  количество электронов в зоне почти линейно возрастает с ростом содержания празеодима, а в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  — в целом падает при увеличении содержания кальция. При этом особо необходимо отметить следующее обстоятельство: для системы  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ , несмотря на то что концентрационные зависимости параметров  $A$ ,  $(E_F - E_0)$  и  $F$  (или  $E_F$ ) имеют достаточно сложный вид, они аналогичны друг другу (рис. 4, *b*). Во всех трех случаях на кривых явно наблюдаются три участка: падение в диапазоне  $x = 0.05\text{--}0.15$ , далее (до  $x = 0.25$ ) — постоянный участок и затем снова падение. Обнаруженное совпадение результатов, полученных в рамках трех различных моделей, позволяет однозначно утверждать, что положение уровня Ферми в обеих исследованных системах действительно изменяется описанным образом.

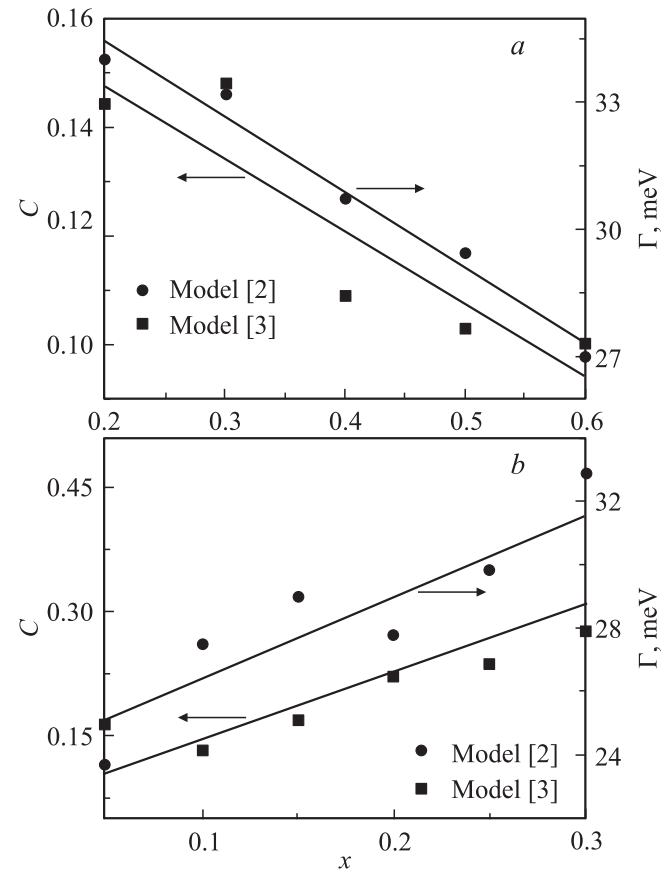


**Рис. 4.** Зависимость модельных параметров, характеризующих концентрацию носителей заряда, от содержания примесей в системах  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  (a) и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  (b).

Кроме того, двухзонная модель с линейным температурным членом и модель узкой зоны содержат еще два параметра со сходным физическим смыслом —  $\Gamma$  и  $C = W_\sigma/W_D$ . Напомним, что в первой модели величина  $\Gamma$  определяет ширину интервала делокализованных состояний, при этом полная ширина зоны остается неизменной. Во второй модели одновременно изменяются и полная эффективная ширина зоны  $W_D$ , и эффективная ширина зоны „по проводимости“  $W_\sigma$ , при этом изменение степени локализации состояний при легировании определяется изменением их отношения ( $C = W_\sigma/W_D$ ). Поэтому необходимо сравнивать значения параметров  $\Gamma$  и  $C$ , зависимости которых от содержания примесей для систем  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  приведены на рис. 5. Видно, что характер этих зависимостей качественно аналогичен для каждой из серий, при этом для  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  (рис. 5, a) количество делокализованных состояний (или их доля в зависимости от использованной модели) с ростом  $x$  уменьшается, а для  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  (рис. 5, b) увеличивается. Таким образом, можно утверждать, что для обеих исследованных систем удается получить однозначные данные о характере влияния вводимых примесей на эффект локализации состояний.

В заключение проанализируем физические причины выявленной модификации параметров нормального состояния. В системе  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , согласно литературным данным (см., например, [14–16]), ионы празеодима имеют различную валентность, в среднем превышающую валентность замещаемых ими ионов иттрия (+3). В результате увеличение содержания празеодима должно приводить к последовательному росту числа электронов, о чем и свидетельствует увеличение значений параметров  $A$ ,  $(E_F - E_0)$  и  $F$ , полученное при анализе экспериментальных зависимостей  $S(T)$  для всех рассмотренных моделей. Кроме того, уменьшение значений параметров  $\Gamma$  и  $C$ , выявленное в рамках моделей [2] и [3] соответственно, однозначно указывает на то, что введение празеодима приводит к локализации зонных состояний, степень которой возрастает с ростом  $x$  в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ . Этот результат находится в согласии с предположением о том, что состояния иона празеодима в данной системе гибридизуются с зонными состояниями, вызывая локализацию последних [14–16].

Характер изменения параметров системы носителей заряда в случае  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  связан в первую очередь с эффектом компенсации ионами кальция зарядового воздействия ионов лантана. Как показано



**Рис. 5.** Зависимость модельных параметров, характеризующих степень делокации носителей заряда, от содержания примесей в тех же системах, что на рис. 4.

в [20], введение в решетку лантана за счет большей по сравнению с замещаемыми ионами бария валентности приводит к последовательному увеличению числа электронов с ростом  $x$  в системе  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ . Кроме того, такое замещение вызывает увеличение содержания кислорода до уровня выше его стехиометрического значения ( $y \approx 7$ ). В результате с ростом  $x$  в системе  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_y$  степень разупорядочения как в кислородной, так и в катионной подсистеме возрастает, что должно приводить к реализации эффекта андерсоновской локализации состояний. Вследствие описанного выше воздействия замещения  $La \rightarrow Ba$  в стартовом образце исследованной нами системы  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  (т.е. при  $x = 0.05$ ) уровень Ферми оказывается смещенным в верхнюю половину зоны (значения модельных параметров  $A$ ,  $(E_F - E_0)$  и  $F$  достаточно велики), а заметная часть зонных состояний является локализованной (малые значения параметров  $\Gamma$  и  $C$ ).

В отличие от лантана кальций имеет меньшую валентность, чем замещаемый им иттрий. Вследствие этого при увеличении его содержания в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  происходит компенсация избыточного положительного заряда, внесенного в решетку ионами лантана. В свою очередь это приводит к уменьшению содержания кислорода, а значение кислородного индекса с ростом  $x$  постепенно приближается к  $y \approx 7$ , а кислородная подсистема становится более упорядоченной. В результате с ростом  $x$  число электронов в  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  уменьшается (что отражается в падении значений параметров  $A$ ,  $(E_F - E_0)$  и  $F$ ), а количество делокализованных состояний в зоне увеличивается (что приводит к росту параметров  $\Gamma$  и  $C$ ).

Наконец, обсудим характер зависимости  $E_F(x)$  в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ . Ее особенности могут быть объяснены на основании предположения о внесении кальция при легировании ВТСП-системы  $YBa_2Cu_3O_y$  дополнительных состояний в зону, ответственную за проводимость [13,21]. Отметим, что именно этот эффект вызывает появление асимметрии проводящей зоны и ее последовательное увеличение, обнаруженное при обработке кривых  $S(T)$  по модели [3] (табл. 3). В этом случае увеличение  $x$  в  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  приводит, во-первых, к смещению уровня Ферми в область более низких энергий, а во-вторых, к последовательному росту амплитуды „кальциевого“ пика в функции плотности состояний. При малом содержании кальция ( $x \leq 0.1$ )  $E_F$ , как уже отмечалось, находится в верхней половине зоны и с ростом  $x$  смещается к ее середине за счет зарядового воздействия ионов кальция. При этом уровень Ферми попадает в область формирования „кальциевого“ пика и вследствие увеличения количества „кальциевых“ состояний с ростом  $x$  пиннингуется в нем, в результате чего значения  $E_F$  при  $x = 0.15-0.25$  изменяются незначительно в диапазоне 6–9 meV (табл. 2, 3, рис. 4). При дальнейшем увеличении  $x$   $E_F$  выходит из области пика и, как и в области ма-

лых концентраций кальция, продолжает смещаться вниз по шкале энергий, приближаясь к середине зоны. Таким образом, предположение о появлении в зонном спектре иттриевых ВТСП при легировании кальцием дополнительных состояний позволяет объяснить все выявленные в рамках моделей [2,3] особенности зависимости  $E_F(x)$  в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ . Отметим, что описанная динамика уровня Ферми наряду с происходящей при легировании модификацией зонного спектра приводит к увеличению значения функции плотности состояний на уровне Ферми, что и является основной причиной роста значений  $T_c$  в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ , обнаруженного ранее в [18].

## 5. Заключение

На основе результатов, полученных при анализе экспериментальных зависимостей  $S(T)$  для систем  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  в рамках трех различных моделей электронного транспорта, можно сделать следующие выводы.

1) Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей для образцов обеих систем различного состава достигается в рамках модели узкой зоны. Обе рассмотренные двухзонные модели приводят к существенным расхождениям экспериментальных и расчетных кривых для ряда образцов. Таким образом, они являются только ограниченно применимыми для анализа экспериментальных данных в легированных иттриевых ВТСП.

2) Все три модели электронного транспорта содержат ряд параметров, имеющих одинаковый или сходный физический смысл. Для обеих исследованных систем выявлены качественно (а для положения уровня Ферми — и количественно) одинаковые изменения этих параметров с ростом содержания примесей. Это позволяет получить надежные данные о характере модификации параметров нормального состояния под действием исследованных примесей.

3) Увеличение содержания примесей в системах  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  оказывает на параметры нормального состояния противоположное воздействие. В первом случае введение ионов празеодима в решетку вызывает линейное увеличение числа электронов в зоне, ответственной за проводимость, и рост степени локализации состояний, тогда как увеличение содержания кальция во второй системе приводит к уменьшению обоих этих параметров, компенсируя тем самым влияние предварительно введенных ионов лантана.

4) Анализ обнаруженной динамики уровня Ферми в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  позволяет сделать вывод, что дополнительный пик в функции плотности состояний, появляющийся при введении в решетку ионов кальция, формируется в верхней половине зоны на расстоянии около 6–9 meV от ее середины.

## Список литературы

- [1] Y. Xin, K.W. Wong, C.X. Fan, Z.Z. Sheng, F.T. Chan. *Phys. Rev. B* **48**, 557 (1993).
- [2] L. Forro, J. Lukatela, B. Keszei. *Solid State Commun.* **73**, 501 (1990).
- [3] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. *Physica C* **248**, 255 (1995).
- [4] A.N. Das, J. Konior, D.K. Ray. *Physica C* **170**, 215 (1990).
- [5] V.V. Moshchalkov. *Solid State Commun.* **73**, 777 (1990).
- [6] D.M. Newns, C.C. Tsuei, R.P. Huebener, P.J.M. van Bentum, P.C. Pattnaik, C.C. Chi. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1695 (1994).
- [7] J.L. Cohn, E.F. Skelton, S.A. Wolf, J.Z. Liu. *Phys. Rev. B* **45**, 13 140 (1992).
- [8] J. Genossar, B. Fisher, I.O. Lelong, Y. Ashkenazi, L. Patlagan. *Physica C* **157**, 320 (1989).
- [9] N. Nagaosa, P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2450 (1990).
- [10] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky, N.F. Mott. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1734 (1994).
- [11] B. Ozkurt, A. Ekcibil, M.A. Aksan, B. Ozelok, M.E. Yakinci, K. Kiyamac. *J. Low Temp. Phys.* **147**, 31 (2007).
- [12] M.C. Sekhar, S.V. Suryanarayana. *Physica C* **415**, 209 (2004).
- [13] V.E. Gasumyants. In: *Advances in condensed matter and materials research. V. 1 /Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N. Y. (2001). P. 135.*
- [14] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **39**, 1520 (1997).
- [15] J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, M.B. Maple, J.J. Neumeier, J.W. Allen. *Phys. Rev. B* **42**, 4823 (1990).
- [16] H.-C.I. Kao, F.C. Yu, W. Guan. *Physica C* **292**, 53 (1997).
- [17] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrina. *Phys. Rev. B* **59**, 6550 (1999).
- [18] О.С. Комарова, О.А. Мартынова, Н.В. Агеев, В.Э. Гасумянц. *Научн.-техн. ведомости СПбГПУ 1 (73)*, 71 (2009).
- [19] U. Gottwick, K. Gloos, S. Horn, F. Steglich, N. Grewe. *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48**, 536 (1985).
- [20] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **40**, 17 (1998).
- [21] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев. *ФТТ* **40**, 2145 (1998).