

УДК 538.945

©1993

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА, ЗОННЫЙ СПЕКТР И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

*Е.В.Владимирская, В.Э.Гасумянц, В.И.Кайданов, И.Б.Патрина,
М.В.Разумеенко, Н.П.Баранская, В.Ф.Кобелев, О.А.Приходько*

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в керамических образцах системы $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0 \div 0.5$). Полученные результаты проанализированы на основе феноменологической теории, развитой для случая, когда ширина зоны, ответственной за электронный транспорт, сравнима с величиной фермиевского размытия. Получены значения параметров электронного спектра. Установлено, что с ростом x эффективная ширина проводящей зоны и степень ее заполнения электронами заметно возрастают, с чем можно связать наблюдаемое падение критической температуры. Сравнение с полученными нами ранее данными по влиянию частичного замещения меди 3d-металлами в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ позволило подтвердить вывод об определяющем воздействии степени разупорядочения кислородной подрешетки на параметры зонного спектра и сверхпроводящие свойства ВТСП системы Ln-Ba-Cu-O .

Один из наиболее важных вопросов, возникающих при исследовании ВТСП материалов и, в частности, системы Y-Ba-Cu-O , — выяснение роли и механизма влияния различных структурных элементов решетки на сверхпроводимость и другие свойства данных соединений. Такая информация может быть получена при сравнительном анализе свойств образцов с различными направленными изменениями состава (увеличение дефицита кислорода, частичная замена различных компонентов элементарной ячейки). Выявление при этом общих закономерностей и особенностей изменения критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в сопоставлении с изменениями свойств электронной системы на макро- и микроуровнях должно позволить выделить наиболее важные для реализации сверхпроводящих свойств особенности строения исследуемых соединений.

Так, хорошо известно, что свойства ВТСП системы $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Ln — редкоземельный элемент) в значительной степени зависят от кислородного индекса y и распределения атомов кислорода по различным структурным позициям (см., например, [1]). Используемый нами подход к анализу температурных зависимостей кинетических коэффициентов, основанный на предположении о существовании в зонном спектре ВТСП узкой проводящей полосы с шириной $W \cong k_0T$ (впервые предложенный в [2]), позволил не только с единых позиций объяснить нетривиальные особенности транспортных свойств, характерные для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, но и проследить за влиянием дефицита кислорода на параметры зонного спектра в нормальной фазе и сопоставить их изменения с изменениями T_c [3].

Номер образца	x	y	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
1	0.00	6.98	3.845	3.907	11.70	175.6
2	0.10	6.99	3.846	3.898	11.69	175.3
3	0.20	7.02	3.857	3.888	11.67	175.0
4	0.30	7.06	3.867	3.867	11.62	173.8
5	0.40	7.10	3.864	3.864	11.63	173.5
6	0.50	7.07	3.864	3.864	11.57	172.8

Модель узкой зоны, позволяющая определять количественные характеристики зонного спектра, а также некоторые особенности динамики и кинетики носителей заряда, является удобным инструментом для анализа транспортных свойств ВТСП соединений различного состава и выявления принципиальных особенностей и деталей строения зонного спектра.

Отметим, что предположение о существенном сужении интервала проводящих состояний в ВТСП использовалось и в ряде работ других авторов как для качественного описания кинетических коэффициентов [4–6], так и для интерпретации данных других экспериментов [7,8]. На основе модели узкой зоны нам удалось объяснить наблюдаемые различия во влиянии замещающих медь $3d$ -металлов на зонный спектр и сверхпроводящие свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [9,10]. Отметим, что и в этом случае определяющим также оказывается состояние кислородной подсистемы, в том числе цепочечного кислорода.

Из литературы известно, что содержание кислорода, а следовательно, состояние кислородной подсистемы в $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ может быть изменено не только обработкой в различных окислительно-восстановительных условиях или закалкой, но и с помощью неизовалентных замещений катионов. Величина y в зависимости от типа и степени замещения может варьироваться в широких пределах от $y > 7$ в случае замены Al , Fe , $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$ [11–13], $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ [14,15] до $y < 7$ при замене $\text{Ca} \rightarrow \text{Y}$ [16,17]. Следует отметить, что, хотя в твердых растворах типа $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (где $\text{Ln} = \text{La}$, Nd , Sm , Eu) содержание кислорода увеличивается с ростом x , полной компенсации избыточного заряда ионов Ln^{3+} дополнительным кислородом не происходит [18,19].

В данной работе исследованы транспортные свойства системы твердых растворов $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и проведен их анализ на основе модели узкой проводящей зоны.

Керамические образцы исследованной системы были получены стандартным методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и BaCO_3 . Заключительный отжиг проводился в атмосфере кислорода (давление порядка 1 атм) при температуре 400–500° С в течение 8–10 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Однофазность контролировалась методами рентгеновской дифракции и визуальной микроскопии с точностью не ниже 1%.

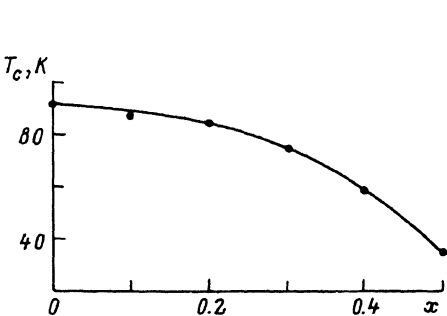


Рис. 1. Зависимость критической температуры от содержания избыточного Eu в $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

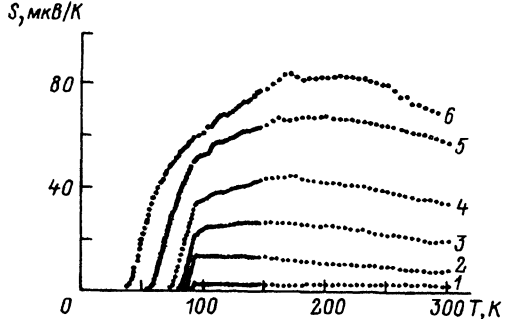


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при различном x . $x=0(1)$, $0.1(2)$, $0.2(3)$, $0.3(4)$, $0.4(5)$, $0.5(6)$.

Рентгеновский анализ ряда $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ показал плавное изменение параметров элементарной ячейки с составом. В области $x \cong 0.03$ наблюдается переход от орторомбической симметрии к тетрагональной. Содержание кислорода определялось методом иодометрического титрования. Точность определения кислородного индекса y составляла ± 0.02 . Значение параметров элементарной ячейки и содержание кислорода в исследованных образцах приведены в таблице. Анализ величин y , соответствующих различным содержаниям европия, показывает, что полной компенсации избыточного заряда, возникающего при замене иона Ba^{2+} на ион Eu^{3+} за счет увеличения содержания кислорода, не происходит, что существенно изменяет состояние электронной системы.

Мессбауэровские исследования подтвердили, что весь европий находится в состоянии Eu^{3+} . Этот вывод следует и из данных ЭПР — в спектрах отсутствовал сигнал от иона Eu^{2+} . Обнаруженное увеличение ширины мессбауэровского спектра с ростом x может быть связано с неоднородным распределением избыточного кислорода, который появляется в образцах при увеличении содержания европия выше стехиометрического.

На всех образцах были исследованы температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента термоэдс $S(T)$ в диапазоне температур $T = T_c \div 300$ К. Удельное сопротивление измерялось 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 $1 \div 2$ К и определялся с помощью дифференциальной термопары медь-константан, вмонтированной в медные электроды.

Зависимости $\rho(T)$ линейны по температуре, за исключением образца с максимальным содержанием европия, для которого эта зависимость в области низких температур приобретает полупроводниковый характер. Следует отметить, что введение избыточного европия приводит к существенной затянутости сверхпроводящего перехода, причем его ширина плавно увеличивается с ростом содержания Eu (от $\Delta T = 6.4$ К при $x = 0.1$ до $\Delta T = 21$ К при $x = 0.5$).

На рис. 1 изображена зависимость величины $T_c(\rho = 0)$ от содержания Eu. Величина критической температуры определялась по падению удельного сопротивления в 10^3 раз относительно его значения перед началом сверхпроводящего перехода. Введение избыточного европия приводит к постепенному подавлению сверхпроводимости, причем с ростом x падение T_c становится более быстрым.

Температурные зависимости коэффициента термоэдс, полученные на исследованных образцах (рис. 2), демонстрируют известные особенности $S(T)$, характерные для соединений $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: постоянство или слабое изменение S в области высоких температур и наличие на кривой $S(T)$ максимума при $T = 120 \div 200$ К. С ростом содержания Eu происходит существенное увеличение абсолютного значения коэффициента термоэдс и смещение максимума на зависимости $S(T)$ в сторону более высоких температур, сопровождаемое его расширением. Заметим здесь, что такая же трансформация $S(T)$ происходит с ростом дефицита кислорода или содержания неизоэлектронной примеси, замещающей медь в $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [3,9,10].

Полученные экспериментальные зависимости $S(T)$ для $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ были интерпретированы в рамках модели узкой зоны. Как показано в [3], в случае узкой зоны имеет значение не конкретный вид закона дисперсии, а эффективная ширина зоны. Это позволяет, используя простейший вид аппроксимации функций плотности состояний $D(E)$ и дифференциальной проводимости $\sigma(E)$ (функции, характеризующей вклад в электропроводность энергетического интервала $E \div E + dE$) в виде прямоугольников различной ширины, получить аналитические выражения для температурных зависимостей кинетических коэффициентов, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные при минимальном числе подгоночных параметров. Количественное сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей $S(T)$ позволило нам определить три параметра модели, характеризующие свойства электронной системы в нормальной фазе: полную эффективную ширину зоны W_D , эффективную ширину зоны делокализованных состояний W_σ и степень заполнения зоны электронами F , и равную отношению числа электронов n к числу состояний N в зоне.

На рис. 3,4 представлены концентрационные зависимости эффективной ширины зоны и степени заполнения ее электронами для системы

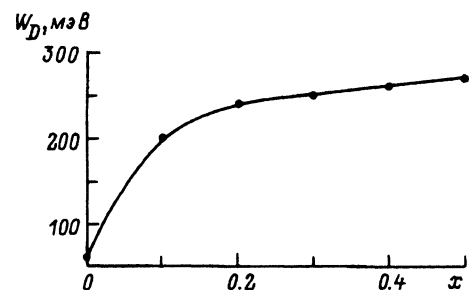


Рис. 3. Зависимость полной эффективной ширины зоны от содержания избыточного Eu в $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

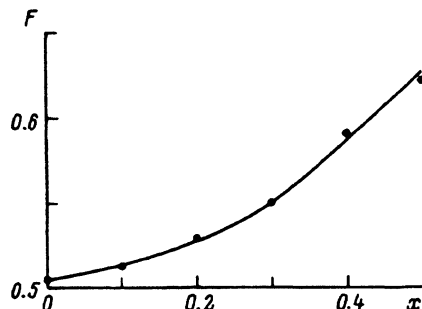


Рис. 4. Зависимость степени заполнения зоны электронами от содержания избыточного Eu в $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

$\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Увеличение x приводит к существенному расширению зоны, сопровождающемуся относительным уменьшением интервала проводящих состояний, и росту значений F . Последнее вызвано, по-видимому, тем, что, как отмечалось выше, при замене $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ не происходит полной компенсации избыточного положительного заряда за счет роста содержания кислорода, вследствие чего число электронов в зоне увеличивается.

Следствием отмеченной трансформации зонного спектра является падение плотности состояний на уровне Ферми $D(E_F)$, происходящее как за счет расширения зоны (вызывающего общее падение плотности состояний), так и за счет роста степени ее заполнения (смещение уровня Ферми из максимума плотности состояний в середине зоны к ее верхнему краю). В результате рост содержания европия приводит к падению величины T_c .

Аналогичная связь между изменением зонных параметров, с одной стороны, и критической температуры — с другой, отмечалась нами и ранее при исследовании свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ как с различным содержанием кислорода [3], так и уровнем замещения меди $3d$ -металлами (Mn, Fe, Co, Ni) [9,10]. Изменение ширины проводящей зоны в зависимости от уровня легирующей примеси в $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ оказывается качественно таким же, как при замене Fe, Co \rightarrow Cu. При этом для всех этих серий характерны увеличение содержания кислорода выше стехиометрического ($y > 7$) и возрастание разупорядочения кислородной подрешетки с ростом содержания примеси. Это подтверждает сделанный нами ранее вывод [10] об определяющем воздействии состояния кислородной подсистемы на параметры зонного спектра и значение критической температуры в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. При этом сравнение с данными для кислорододефицитных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ показывает, что влияние избыточного кислорода заметно сильнее, чем влияние его дефицита.

В работе проведено исследование температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в керамических образцах системы $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Полученные результаты и их интерпретация в рамках модели узкой зоны позволяют сделать следующие выводы.

1. Введение избыточного европия приводит к увеличению содержания кислорода и существенному изменению параметров электронной системы в образцах $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

2. С ростом x эффективная ширина проводящей зоны и степень ее заполнения электронами заметно возрастают, вследствие чего, по нашему мнению, и уменьшается значение T_c .

3. Сопоставление полученных результатов с данными для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) подтверждает сделанный нами ранее вывод об определяющем воздействии степени разупорядочения кислородной подрешетки на параметры зонного спектра и сверхпроводящие свойства ВТСП системы Ln-Ba-Cu-O.

Авторы благодарят В.Ф.Мастерова за интерес к работе и полезные замечания.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта №91139 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

- [1] Cava R.J., Hewat A.W., Hewat E.A., Batlogg B., Marezi M., Rabe K.M., Krajewski J.J., Peck W.F., Jr., Rupp J.W., Jr. // *Physica C*. 1990. V. 165. P. 419-433.
- [2] Казьмин С.А., Кайданов В.И., Лейсинг Г. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 10. P. 2955-2958.
- [3] Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Смирнов В.И., Байков Ю.М., Степанов Ю.П. // *СФХТ*. Т. 4. С. 1280-1299.
- [4] Цидильковский В.И., Цидильковский И.М. // *ФММ*. 1988. Т. 65. С. 83-91.
- [5] Var-Ad S., Fisher B., Ashkenazy J., Genossar J. // *Physica C*. 1988. V. 156. P. 741-749.
- [6] Мошалков В.В., Муттик И.Г., Самарин Н.А., Третьяков Ю.Д., Кауль А.Р., Грабой И.Э., Метлин Ю.Г. // *ФНТ*. 1988. Т. 14. С. 988-992.
- [7] Завидов Ф.Ю., Еремин М.В., Бахарев О.Н., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. С. 1597-1611.
- [8] Мастеров В.Ф., Харченко В.А., Арутюнов Н.Ю. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. С. 1211-1217.
- [9] Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Владимирская Е.В. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. С. 674-682.
- [10] Владимирская Е.В., Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И. // Тез. докл. XXIX Совещ. по физике низких температур. Казань. 1992. Ч. 1. С С44.
- [11] Tarascon J.M., Barboux P., Miceli P.F., Greene L.H., Hull G.W., Eibschutz M., Shunshine S.A. // *Phys.Rev.B*. 1988. V. 37. P. 7458-7469.
- [12] Xu Y., Sabatini R.L., Moodenbaugh A.R., Zhu Y., Shyu S.G., Suenaga M., Dennis K.W., McCallum R.W. // *Physica C*. 1990. V. 169. P. 205-216
- [13] Zhou X.Y., Zhang H., Zhang Q.R. // *Phys.Stat.Sol.(a)*. 1990. V. 119. P. K145-K149.
- [14] Bazuev G.V., Krylov K.R., Ponomarev A.I., Tsidilkovskii V.I., Tsidilkovskii I.M., Charikova T.B. // *Phys.Stat.Sol.(a)*. 1989. V. 115. P. 267-272.
- [15] Liang R., Iton M., Nakamura T., Aoki R. // *Physica C*. 1989. V. 157. P. 83-88.
- [16] Zhao Y., Liu H.K., Dou S.X. // *Physica C*. 1991. V. 179. P. 207-213.
- [17] Chandrachood M.R., Mulla I.S., Gorwadkar S.M., Sinha A.R.B. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56. P. 183-185.
- [18] Akinaga H., Katoh H., Takita K., Asano H., Masuda K. // *Jap. J. Appl.* 1988. V. 27. P. L610-L612.
- [19] Takeda Y., Takita K., Akinada H., Ohshima T., Takano M. // *Physica C*. 1992. V. 191. P. 509-514.

Государственный технический университет
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
21 апреля 1993 г.