

# Особенности изменения критической температуры и параметров энергетического спектра в $YBa_2Cu_3O_y$ под действием легирования празеодимом при наличии в решетке ионов кальция

© О.А. Мартынова<sup>1</sup>, В.Э. Гасумянц<sup>1</sup>, А.В. Бабичев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vgas@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2011 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования особенностей изменения температурных и концентрационных зависимостей коэффициента термоздс, а также значения критической температуры в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  при увеличении содержания празеодима. Проведен анализ полученных результатов на основе модели узкой зоны, определены параметры энергетического спектра и системы носителей заряда и проанализирован характер их изменения с ростом уровня легирования. Обнаружено, что как сверхпроводящие свойства, так и параметры нормального состояния  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  изменяются по-разному в различных диапазонах легирования. На основе сопоставления полученных результатов с данными для случая одиночного легирования  $YBa_2Cu_3O_y$  празеодимом сделаны выводы о механизме модификации энергетического спектра в исследованном соединении. Обнаружен эффект пиннинга уровня Ферми в области локального пика функции плотности состояний и определено энергетическое положение этого пика. Показано, что учет динамики уровня Ферми, вызванной особенностями строения и трансформации при легировании энергетического спектра  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , позволяет объяснить наблюдаемую зависимость критической температуры от содержания празеодима.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., г/к № П1237).

## 1. Введение

Главным вопросом физики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является выяснение механизма спаривания электронов в данных соединениях. Однако в ходе многочисленных исследований выяснилось, что кроме наличия сверхпроводимости при аномально высоких температурах ВТСП-материалы и в несверхпроводящем состоянии демонстрируют целый ряд свойств, также являющихся необычными по сравнению с известными для классических объектов физики твердого тела. В свою очередь выяснение природы нормального состояния, особенностей строения и модификации энергетического спектра, а также характера и механизма влияния его параметров на значение критической температуры является необходимым для построения модели высокотемпературной сверхпроводимости.

Для изучения свойств нормального и сверхпроводящего состояний ВТСП-соединений широко применяется метод легирования. Хотя и известно, что наиболее важным с точки зрения наличия высокотемпературной сверхпроводимости структурным элементом всех ВТСП-соединений являются плоскости  $CuO_2$ , несомненный интерес представляет изучение влияния не только дефицита кислорода и частичного замещения меди другими

металлами, но и неизоэлектронных замещений других катионов. При этом для большинства реализуемых неизоэлектронных замещений их воздействие определяется происходящим при легировании изменением зарядового баланса в решетке, что приводит к качественно аналогичным изменениям свойств исследуемых соединений.

Однако исследования иттриевых ВТСП выявили наличие некоторых примесей, влияние которых на свойства данного соединения характеризуется наличием дополнительных нетривиальных особенностей. Так, введение ионов кальция в позиции иттрия приводит к специфической трансформации кинетических коэффициентов и в зависимости от катионного и кислородного состава образцов по-разному воздействует на значение критической температуры  $T_c$ , в одних случаях подавляя, а в других — восстанавливая сверхпроводимость [1–10]. Кроме того, проведенный нами ранее анализ свойств различных кальцийсодержащих образцов [1,2,7] позволил высказать предположение, что введение ионов кальция приводит к появлению дополнительного пика в функции плотности состояний, вызывая, таким образом, существенную модификацию энергетического спектра. Отметим, что это предположение подтверждается результатами работ и других авторов (см., например, [11]).

Другим замещением, также представляющим несомненный интерес, является замещение иттрия празеоди-

мом. Введение ионов празеодима в решетку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  помимо сильного подавления сверхпроводимости также приводит к модификации структуры проводящей зоны, но за счет другого эффекта — гибридизации состояний этого иона и зонных состояний, вызывающей локализацию последних [1,12–16].

В связи с изложенным выше исследование систем с одновременным введением обеих указанных примесей, каждая из которых помимо влияния на сверхпроводящие свойства оказывает нетривиальное воздействие и на структуру энергетического спектра соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в нормальном состоянии, представляет собой существенный интерес с точки зрения определения механизмов модификации свойств данного соединения при легировании. Дополнительно отметим, что, согласно нашим результатам, полученным при исследовании свойств системы  $\text{Y}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [17], одновременное введение примесей кальция и празеодима в решетку приводит к их взаимодействию, ослабляющему эффект гибридизации состояний ионов празеодима и зонных состояний.

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей в динамике сверхпроводящих свойств, а также в трансформации энергетического спектра и свойств системы носителей заряда в нормальной фазе, вызванных одновременным легированием  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  примесями кальция и празеодима, ионы которых взаимодействуют как с зонными состояниями, так и между собой. При этом если предположение [1,2,7] верно, то при фиксированном содержании кальция дополнительный пик в функции плотности состояний будет уже сформированным, и его наличие должно оказывать существенное влияние на изменение свойств соединений под действием легирования второй примесью.

Поэтому в качестве объекта исследования в настоящей работе выбрана система  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0-0.3$ ) с оптимальным уровнем легирования кальцием (т.е. уровнем, при котором наблюдается максимальное восстановление сверхпроводимости в соединениях с изначальным отклонением от стехиометрии, созданным за счет дефицита кислорода [1–3]) и варьируемым в широких пределах содержанием празеодима.

## 2. Исследованные образцы и методика измерений

Керамические образцы состава  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0-0.3$ ) были изготовлены стандартным методом твердофазного синтеза из оксидов иттрия, празеодима и меди, а также карбонатов кальция и бария. Однофазность образцов контролировалась рентгенофазовым анализом, а их однородность — методом термоэлектрической экспресс-диагностики по измерениям локальных значений коэффициента термоэдс в различных точках на поверхности исследованных образцов.

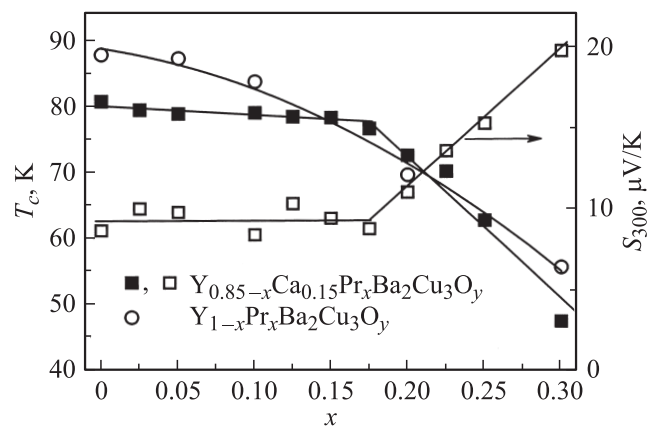
На всех исследованных образцах были проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента термоэдс  $S(T)$  в

интервале температур  $T = T_c - 300$  К. Зависимости  $\rho(T)$  измерялись стандартным четырехзондовым методом на переменном токе ( $f = 20$  Hz). Определение значений коэффициента термоэдс проводилось на постоянном токе по дифференциальной методике относительно медных электродов с последующей коррекцией на абсолютное значение коэффициента термоэдс меди.

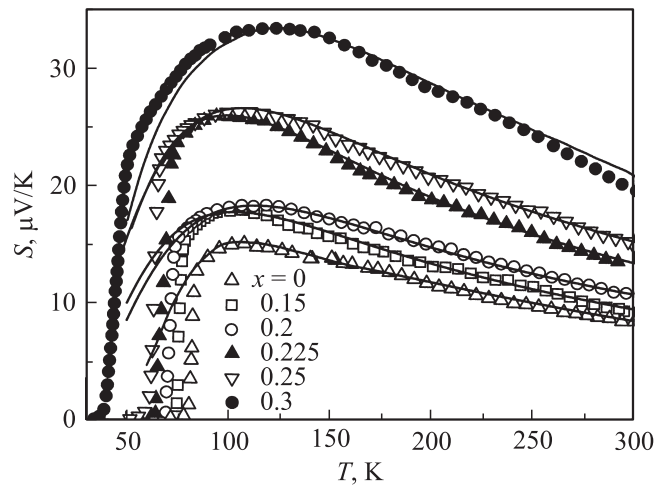
## 3. Результаты электрофизических измерений

Температурные зависимости удельного сопротивления демонстрируют характерный для всех ВТСП-соединений линейный вид во всем исследованном диапазоне температур. Значения удельного сопротивления имели малую величину для всех исследованных образцов ( $\rho(T = 300 \text{ К}) < 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ ), что свидетельствует об их хорошем качестве.

Из температурных зависимостей удельного сопротивления по середине перехода в сверхпроводящее состояние были определены значения критической температуры. Полученные результаты представлены на рис. 1 совместно с данными для одиночного замещения иттрия празеодимом [1,13]. Видно, что для исследованной системы на зависимости  $T_c(x)$  наблюдается два различных участка: постоянства значений  $T_c$  при  $x = 0-0.175$  и их последующего падения до  $T_c = 47.6$  К при  $x = 0.3$ . Сравнение результатов для системы  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с данными для случая одиночного легирования  $\text{Pr} \rightarrow \text{Y}$  свидетельствует о том, что наличие ионов кальция в кристаллической решетке приводит к появлению дополнительных особенностей в изменении критической температуры с ростом содержания празеодима в области  $x < 0.175$ . В то же время в диапазоне легирования  $x > 0.175$  зависимости  $T_c(x)$  в  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  становятся практически аналогичными.



**Рис. 1.** Зависимость критической температуры и значения коэффициента термоэдс при  $T = 300$  К в системе  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  от содержания празеодима. Для сравнения приведена зависимость  $T_c(x)$  в системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ . Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета по модели узкой зоны.

Температурные зависимости коэффициента термоэдс для некоторых из исследованных образцов приведены на рис. 2. Видно, что наряду с сохранением общих тенденций в их трансформации, проявляющихся при различных способах отклонений от стехиометрии в  $YBa_2Cu_3O_y$  (наличие максимума выше  $T_c$ , который с ростом  $x$  расширяется и сдвигается в область высоких температур [1]), все зависимости  $S(T)$  в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  имеют вид, типичный для кальцийсодержащих образцов иттриевой системы [1,2,7]: на них наблюдается участок линейного падения коэффициента термоэдс при температурах выше температуры максимума на кривой  $S(T)$ . Отметим, что при увеличении содержания празеодима в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  наклон кривых  $S(T)$  в диапазоне  $x \leq 0.2$  остается практически неизменным, а при дальнейшем увеличении содержания празеодима начинает увеличиваться в отличие от системы  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , где он достаточно сильно возрастает во всем диапазоне легирования [1,13].

Рост уровня легирования празеодимом приводит к немонотонному изменению абсолютных значений коэффициента термоэдс при  $T = 300$  K,  $S_{300}$  (рис. 1). Зависимость  $S_{300}(x)$  имеет два участка: постоянства значений  $S_{300}$  при  $x = 0-0.2$  и последующего роста в области больших концентраций празеодима ( $x = 0.2-0.3$ ), в то время как для системы  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  характерен линейный рост значения  $S_{300}$  во всем диапазоне изменения концентрации празеодима [1,13]. Таким образом, между изменением значений  $S_{300}$  и  $T_c$  в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  наблюдается четкая корреляция. Отметим, что, как и в случае изменения сверхпроводящих свойств, в области больших концентраций празеодима ( $x > 0.2$ ) зависимости  $S_{300}(x)$  в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  становятся аналогичными друг другу.

#### 4. Анализ экспериментальных результатов

Полученные экспериментальные результаты были проанализированы на основе феноменологической модели электронного транспорта в случае узкой проводящей зоны [1,18]. В основе данной модели лежит предположение о наличии в энергетическом спектре ВТСП-материалов узкой проводящей зоны или узкого пика функции плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Как показано в [1,18], в рамках этого предположения можно использовать прямоугольную аппроксимацию для функций плотности состояний и дифференциальной проводимости, получить аналитические выражения для температурных зависимостей кинетических коэффициентов и использовать затем экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэдс для определения значений четырех основных модельных параметров, характеризующих структуру проводящей зоны и свойства системы носителей заряда в нормальной фазе. Этими параметрами являются степень заполнения зоны электронами  $F$ , равная отношению числа электронов к полному числу состояний в зоне ( $F = n/N$ ), полная эффективная ширина проводящей зоны  $W_D$ , эффективная ширина интервала делокализованных состояний  $W_\sigma$  и степень асимметрии проводящей зоны  $b$ .

Для всех исследованных образцов удалось добиться хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных кривых  $S(T)$ , что подтверждается данными, представленными на рис. 2. Это позволило определить значения всех модельных параметров для каждого из образцов различного состава. Отметим, что поскольку для кальцийсодержащих систем характерно наличие асимметрии проводящей зоны ( $b \neq 0$ , см. [1,2,7,17]), возникает возможность достижения удовлетворительного согласия экспериментальной и расчетной зависимости  $S(T)$  при использовании различных наборов модельных параметров. Поэтому далее приведены не только значения параметров модели, соответствующие расчетной кривой, дающей наилучшее согласие с экспериментом, но и возможные диапазоны варьирования каждого из них, которые могут рассматриваться как погрешность в определении их значений, возникающая при использовании асимметричной модели узкой зоны.

Рассмотрим характер и причины выявленного изменения параметров энергетического спектра и системы носителей заряда с увеличением содержания празеодима в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .

Параметр асимметрии проводящей зоны является неизменным для всех исследованных образцов и равным  $-0.018$ , что находится в согласии с законом  $b \approx -0.12z$  (где  $z$  — доля кальция в позициях иттрия), характерным для других кальцийсодержащих образцов иттриевой системы [1,7,17]. Это подтверждает, что легирование  $YBa_2Cu_3O_y$  кальцием приводит к формированию дополнительного пика в функции плотности состояний в непосредственной окрестности уровня Ферми.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами для  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  совместно с данными для  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  [13]. Видно, что на зависимости  $F(x)$  имеются два различных участка: падение  $F$  при  $x = 0-0.225$  и ее последующий рост при больших концентрациях введенного празеодима. В то же время в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  во всем диапазоне легирования наблюдается монотонное слабое увеличение значения степени заполнения зоны. Таким образом, зависимость  $F(x)$  для этих двух систем при  $x < 0.225$  имеет различный вид, что не позволяет объяснить полученные для  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  результаты индивидуальным воздействием примеси празеодима, обусловленным слабой неизовалентностью замещения  $Pr \rightarrow Y$  [1,13,19,20].

На рис. 4 приведены значения эффективной ширины проводящей зоны для  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  совместно с данными для  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  [13]. В то время как в случае одиночного легирования празеодима значения  $W_D$  монотонно и сильно возрастают, в исследованной системе зависимость  $W_D(x)$ , так же как и  $F(x)$ , имеет два участка. При малом содержании празеодима ( $x \leq 0.175$ ) наблюдается слабый по сравнению с  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  рост значений  $W_D$ , а при дальнейшем увеличении  $x$  наклон зависимости  $W_D(x)$  значительно увеличивается, и скорость роста значения  $W_D$  в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  становится даже несколько выше, чем в системе без кальция. Дополнительно отметим, что значения параметра  $C \equiv W_\sigma/W_D$  (динамика которого в рамках используемой модели характеризует изменение степени локализации состояний на краях зоны [1,12]) также изменяются в диапазонах до и после  $x = 0.175$  с различной скоростью: при  $x < 0.175$  они уменьшаются медленнее, чем при больших  $x$ , и слабее, чем в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , что означает более слабый рост доли локализованных состояний.

Таким образом, в исследованной системе изменения параметров энергетического спектра ( $W_D$  и  $C$ ), так же как и динамика степени заполнения зоны электронами, не могут быть объяснены просто индивидуальным воздействием примеси празеодима.

Как уже указывалось во Введении, при одиночном легировании празеодимом в системе  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  происходит гибридизация состояний его иона и зонных состояний. Результатом этого является быстрый рост ширины проводящей зоны, сопровождающийся сильным увеличением доли локализованных состояний на ее краях [1,13]. В то же время, согласно данным [17] для системы  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ , одновременное легирование примесями празеодима и кальция приводит к более слабому по сравнению с  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  увеличению как ширины проводящей зоны, так и степени локализации состояний. На основании этого в [17] и было высказано предположение, что при одновременном введении в решетку  $YBa_2Cu_3O_y$  ионов кальция и празеодима происходит их взаимодействие, приводящее к ослаблению указанного эффекта гибридизации. Полученные нами

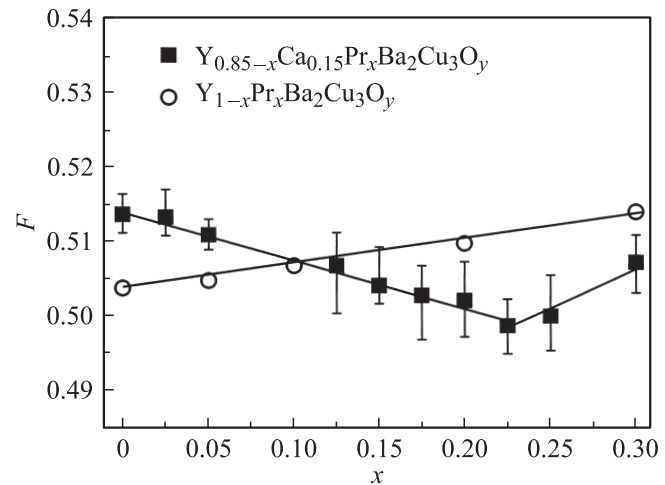


Рис. 3. Концентрационная зависимость степени заполнения зоны электронами в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  в сравнении с данными для  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .

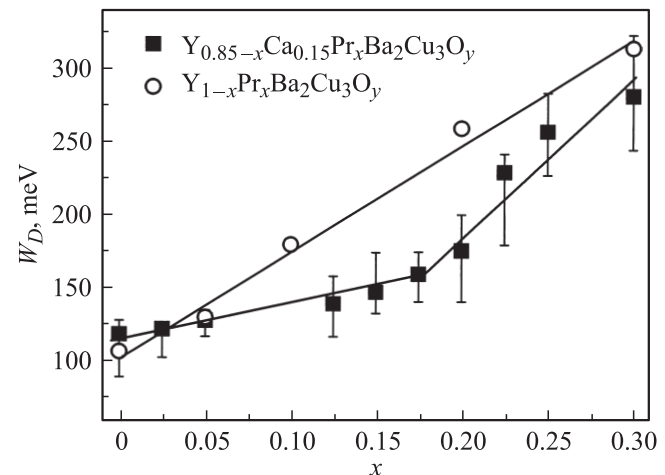


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективной ширины проводящей зоны в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  в сравнении с данными для  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .

результаты могут быть объяснены только с учетом этого предположения. Действительно, наличие данного взаимодействия должно приводить к более слабому расширению проводящей зоны и меньшему увеличению доли локализованных состояний в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  по сравнению с  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , что и было получено в расчетах для диапазона  $x = 0-0.175$ . Непосредственным следствием этого является отмеченная выше неизменность наклона зависимостей  $S(T)$  в данном диапазоне легирования. При дальнейшем росте содержания празеодима, когда количество его введенных ионов начинает превышать количество ионов кальция в решетке, эффект взаимодействия данных примесей ослабевает. В результате в этом диапазоне легирования празеодим оказывает на трансформацию вида кривых  $S(T)$ , а также на параметры энергетического спектра и системы носителей

заряда такое же влияние, как и в случае одиночного легирования, т.е. фактически наблюдается эффект его непосредственного воздействия на свойства исследованного соединения, что и объясняет происходящее при  $x = 0.175-0.225$  изменение характера зависимостей  $F(x)$ ,  $W_D(x)$ ,  $C(x)$ .

Переходя к обсуждению сверхпроводящих свойств исследованного соединения, прежде всего отметим, что значение критической температуры, так же как и обсуждавшиеся выше параметры нормального состояния, изменяется по-разному в различных диапазонах легирования (рис. 1). При  $x \leq 0.175$  оно остается практически неизменным, демонстрируя тем самым существенные отличия от случая одиночного легирования  $YBa_2Cu_3O_y$  празеодимом, а в области  $x > 0.175$  наблюдается его падение, аналогичное данным для системы  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ . Таким образом, между характером изменения параметров энергетического спектра  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  в нормальном состоянии, с одной стороны, и значения  $T_c$ , с другой, существует очевидная корреляция. Отметим, что, согласно данным [1], в случае легирования ВТСП иттриевой системы неизовалентными примесями, не затрагивающими непосредственно позиций меди в плоскостях  $CuO_2$ , наблюдается универсальная корреляция между значениями  $W_D$  и  $T_c$ . Наличие этой корреляции интерпретировалось в [1] как свидетельство в пользу того, что значение критической температуры при легировании изменяется главным образом вследствие изменения значения функции плотности состояний на уровне Ферми  $D(E_F)$ . При использовании в модели узкой зоны прямоугольной аппроксимации функции  $D(E)$  последнее непосредственно связано со значением  $W_D$ , а расширение зоны приводит к общему падению функции плотности состояний, в том числе и на уровне Ферми. При этом, согласно результатам [1], смещение уровня Ферми в большинстве случаев оказывает на величину  $D(E_F)$  незначительное воздействие.

Однако в случае легированных кальцием образцов динамика уровня Ферми (характер которой зависит как от типа легирующих примесей, так и от наличия дополнительных особенностей в структуре проводящей зоны, вызванных введением данной примеси) может оказывать на величину  $D(E_F)$  весьма заметное влияние. Согласно модели узкой зоны, при отсутствии ее асимметрии значение низкотемпературного уровня Ферми, отсчитанное от середины зоны, может быть однозначно определено по формуле  $E_F = (F - 1/2)W_D$ , при этом в случае типичных для легированного  $YBa_2Cu_3O_y$  значений параметров  $F$  и  $W_D$  зависимость  $E_F(T)$  является крайне слабой и может не учитываться в расчете [1,18]. Если проводящая зона характеризуется наличием слабой асимметрии, то положение уровня Ферми относительно середины проводящей полосы (т.е. прямоугольника, аппроксимирующего функцию дифференциальной проводимости) определяется как  $E_F = (F - 1/2)W_D - bW_D$  [21].

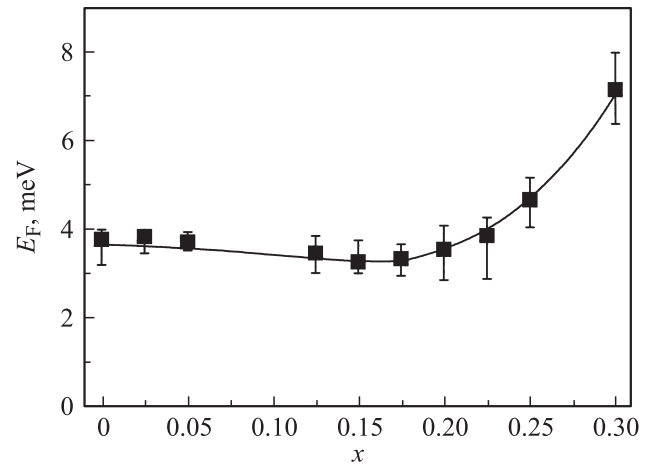
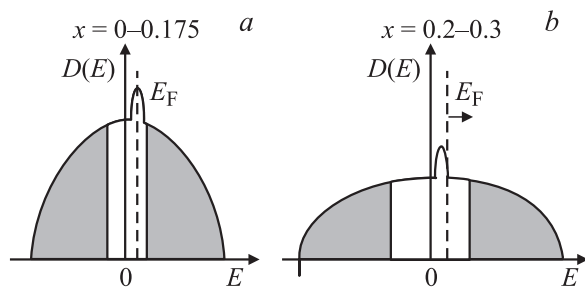


Рис. 5. Зависимость положения уровня Ферми от содержания празеодима в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .

Рассчитанная по этой формуле зависимость  $E_F$  от содержания празеодима представлена на рис. 5. Видно, что на ней, так же как и на зависимости  $F(x)$ , имеются два участка, однако динамика уровня Ферми несколько отличается от динамики степени заполнения зоны электронами: при  $x \leq 0.175-0.2$  значения  $E_F$  практически не изменяются ( $E_F \approx 3.5-4$  meV), а при дальнейшем увеличении содержания празеодима возрастают до  $E_F \approx 7.2$  meV при  $x = 0.3$ . Таким образом, в диапазоне до  $x = 0.175-0.2$  в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  наблюдается пиннинг уровня Ферми. Очевидно, что этот эффект может реализоваться только при наличии дополнительного пика кальциевых состояний в функции  $D(E)$ , в область расположения которого и попадает уровень Ферми, что подтверждает вывод [1,2,7,11] о характере воздействия кальция на структуру энергетического спектра  $YBa_2Cu_3O_y$ . При этом полученные нами значения  $E_F$  в области его пиннинга позволяют определить энергетическое положение кальциевого пика. Как видно из рис. 5, он расположен на расстоянии около 4 meV выше середины проводящей зоны, что хорошо согласуется с результатами, полученными в [22] при исследовании свойств системы  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ .

Описанные выше изменения в структуре энергетического спектра и положении уровня Ферми в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , происходящие с ростом содержания празеодима, схематично показаны на рис. 6. Данная схема позволяет полностью объяснить наблюдаемую в данном соединении зависимость значений критической температуры от содержания празеодима.

В исследованной системе кальциевый пик в функции плотности состояний является сформированным и неизменным по своим параметрам, а уровень Ферми в стартовом образце находится внутри этого пика (рис. 6, a). При малых концентрациях празеодима ( $x < 0.175$ ) увеличение уровня легирования оказывает относительно слабое воздействие на ширину про-



**Рис. 6.** Схематическое изображение структуры энергетического спектра и положения уровня Ферми в различных диапазонах легирования в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .

водящей зоны, что связано с ослаблением при введении кальция эффекта гибридизации состояний иона празеодима и зонных состояний. При этом положение уровня Ферми остается практически неизменным (внутри кальциевого пика), что и приводит к слабому изменению значений  $D(E_F)$  и соответственно  $T_c$ . При дальнейшем увеличении уровня легирования происходит перекомпенсация ионов кальция ионами празеодима, и наблюдается непосредственное воздействие последнего на структуру энергетического спектра, приводящее к сильному расширению проводящей зоны, вызванному гибридизацией состояний иона празеодима и зонных состояний, а также постепенному смещению уровня Ферми из пика кальциевых состояний в область более высоких энергий (рис. 6, *b*). Следствием этого является падение значения  $D(E_F)$ , что и приводит к наблюдаемому уменьшению значения критической температуры.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе были экспериментально исследованы температурные зависимости коэффициента термоэдс в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , проведен их количественный анализ на основе модели узкой зоны и проанализированы характер и механизмы изменения параметров нормального состояния и значения критической температуры. Получены следующие основные результаты.

1) Зависимости  $S(T)$  в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  в целом имеют типичный для кальцийсодержащих образцов иттриевой системы вид, однако характер их трансформации с ростом содержания празеодима различается в различных диапазонах легирования — в области  $x = 0-0.175$  наблюдается неизменность наклона кривых  $S(T)$  и постоянство значений  $S_{300}$ , а при  $x > 0.175$  и наклон зависимостей  $S(T)$ , и значения  $S_{300}$  возрастают, что характерно для системы  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  во всем диапазоне легирования.

2) На зависимости  $T_c(x)$  также наблюдаются два различных участка: постоянства значений  $T_c$  при  $x = 0-0.175$  и их сильного падения, аналогичного случаю увеличения содержания празеодима

в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , при  $x > 0.175$ . Полученные результаты указывают на то, что в области слабого легирования изменение как коэффициента термоэдс, так и критической температуры не может быть объяснено индивидуальным воздействием примеси на эти характеристики.

3) Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами и эффективной ширины проводящей зоны в  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  существенно отличаются от аналогичных для системы  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ . В области слабого легирования (до  $x = 0.175-0.225$ ) наблюдается падение значений  $F$  и слабое увеличение значений  $W_D$ , а при дальнейшем увеличении содержания празеодима степень заполнения зоны электронами начинает возрастать, а сама проводящая зона расширяется существенно сильнее.

4) Показано, что обнаруженные тенденции в изменении параметров энергетического спектра в области слабого легирования могут быть объяснены на основе предположения о взаимодействии ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку, приводящем к ослаблению эффекта гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима. Когда количество ионов празеодима становится больше количества ионов кальция, их взаимодействие ослабевает, и наблюдается эффект непосредственного воздействия празеодима на свойства  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ .

5) Определено положение уровня Ферми во всех исследованных образцах и проанализирована его динамика. Обнаружено, что в области  $x = 0-0.175$  наблюдается эффект пиннинга уровня Ферми, связанный с тем, что он попадает в область локального пика в функции  $D(E)$ , сформированного состояниями ионов кальция. Определено энергетическое положение кальциевого пика — 4 meV выше середины проводящей зоны.

6) Показано, что в системе  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  динамика уровня Ферми оказывает существенное влияние на значение функции плотности состояний на уровне Ферми. Одновременный учет особенностей модификации параметров энергетического спектра, наличия кальциевого пика в функции плотности состояний и вызванных этим особенностей в динамике уровня Ферми позволяет объяснить наблюдаемую зависимость критической температуры от содержания празеодима, характер которой определяется происходящим при легировании изменением значения  $D(E_F)$ .

## Список литературы

- [1] V.E. Gasumyants. In: *Advanced in condensed matter and materials reseatch* / Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N.Y. (2001). V. 1. P. 135.
- [2] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев. ФТТ **40**, 2145 (1998).
- [3] V.P.S. Awana, S.K. Malik, W.B. Yalon. *Physica C* **262**, 272 (1996).

- [4] Y. Zhao, H.K. Liu, X.B. Zhuge, G. Yang, J.A. Xia, Y.Y. He, S.X. Dow. *Physica B* **194–196**, 1957 (1994).
- [5] E. Suard, V. Caignaert, A. Maignan, B. Raveau. *Physica C* **182**, 219 (1991).
- [6] Y. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dow. *Physica C* **179**, 207 (1991).
- [7] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, E.V. Vladimirskaia, I.B. Patrina. *Physica C* **341–348**, 585 (2000).
- [8] B. Fisher, J. Genossar, C.G. Kuper, L. Patlagan, G.M. Reisner, A. Knizhnik. *Phys. Rev. B* **47**, 6054 (1993).
- [9] A.G. Joshi, D.G. Kuberkar, R.G. Kulkarni. *Physica C* **320**, 87 (1999).
- [10] H.K. Liu, J.R. Cooper, J.W. Loram, W. Zhou, W. Lo, P.P. Edwards, W.Y. Liang, L.S. Chen. *Solid State Commun.* **76**, 679 (1990).
- [11] S.R. Ghorbani, M. Andersson, O. Rapp. *Physica C* **390**, 160 (2003).
- [12] G.V. Guo, W.M. Timmerman. *Phys. Rev. B* **41**, 6372 (1990).
- [13] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **39**, 1520 (1997).
- [14] Y. Yu, G. Cao, Z. Jiao. *Phys. Rev. B* **59**, 3845 (1999).
- [15] H.-C.I. Kao, F.C. Yu, W. Guan. *Physica C* **292**, 53 (1997).
- [16] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, R. Suryanarayanan. *Phys. Rev. B* **61**, 12404 (2000).
- [17] О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. *ФТТ* **48**, 1157 (2006).
- [18] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. *Physica C* **248**, 255 (1995).
- [19] G. Hilsher, E. Holland-Moritz, T. Holubar, H.-D. Jostarndt, V. Hekvasil, G. Shaudy, U. Walter, F. Fillion. *Phys. Rev. B* **49**, 535 (1994).
- [20] J. Fink, N. Nucker, H. Rommerg, M. Alexander, M.B. Maple, J.J. Neumeier, J.W. Allen. *Phys. Rev. B* **42**, 4823 (1990).
- [21] О.С. Комарова, В.Э. Гасумянц. *ФТТ* **52**, 625 (2010).
- [22] О.С. Комарова, О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ* **4(88)**, 66 (2009).