

УДК 538.945

©1995

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ЗОННЫЙ СПЕКТР ВТСП ВИСМУТОВОЙ СИСТЕМЫ

Н.В.Агеев, В.Э.Гасумянц, В.И.Кайданов

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

(Поступила в Редакцию 1 августа 1994 г.)

В окончательной редакции 11 января 1995 г.)

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс и Холла в однофазных образцах ВТСП-керамик фаз Bi-2212 и Bi-2223. Рассмотрено влияние на трансформацию этих зависимостей частичной замены кальция в фазе Bi-2212 иттрием и неодимом. Показано, что увеличение уровня легирования приводит к тому, что температурные зависимости всех трех кинетических коэффициентов становятся подобными наблюдаемым для иттриевых ВТСП. Продемонстрирована возможность интерпретации экспериментальных данных в рамках модели узкой проводящей зоны с учетом незначительной асимметрии последней. Проведенный анализ свидетельствует о том, что основные параметры зонного спектра и особенности его трансформации при отклонениях от стехиометрических составов, а также связь этих параметров со сверхпроводящими свойствами в ВТСП-материалах висмутовой и иттриевой систем аналогичны.

Несмотря на обилие публикаций, в настоящее время трудно сказать что-либо определенное о зонной структуре в окрестности уровня Ферми в ВТСП висмутовой системы. Комплексное экспериментальное исследование транспортных явлений — один из наиболее доступных и в то же время достаточно информативных методов изучения зонной структуры. Информация, извлекаемая из таких исследований, как показывает опыт работы с полупроводниками и полуметаллами со сложным электронным спектром, становится более детальной и однозначной, если удается варьировать в широких пределах положение уровня Ферми, что обычно достигается с помощью электроактивного легирования.

Изучению необычных особенностей температурных зависимостей транспортных коэффициентов в высокотемпературных сверхпроводниках, в частности в ВТСП висмутовой системы, посвящено большое число работ. Анализ экспериментальных данных показывает, что поведение удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R_H в этой системе характеризуется теми же основными особенностями, что и в ВТСП-материалах других классов, в том числе и в наиболее изученных иттриевых сверхпроводниках (см., например, [1-3]). В то же время температурные зависимости коэффициента термоэдс S обладают рядом новых по сравнению с системой Y-Ba-Cu-O особенностей [4,5]. Как

показал наш опыт изучения транспортных свойств ВТСП иттриевой системы, для их описания и объяснения может успешно применяться модель, предполагающая наличие в зонном спектре узкой разрешенной зоны, ответственной за сверхпроводимость и свойства нормальной фазы [6]. Отметим, что аналогичное предположение в различных аспектах привлекалось и рядом других авторов для качественного объяснения как транспортных свойств (см., например, [7-11]), так и результатов некоторых других экспериментов (данных по аннигиляции позитронов [12], температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер меди [13], рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [14,15], термодинамика окисления $YBa_2Cu_3O_y$ [16] и др.). На существование узкой зоны вблизи уровня Ферми указывает и ряд теоретических расчетов, проведенных с учетом сильных кулоновских корреляций, спиновых флуктуаций и гибридизации зон, характерных для ВТСП-материалов (см., например, [17-19]). Оценки ширины проводящей зоны, приводимые в перечисленных работах, дают от значения 0.05 до 0.5 eV.

Используемый нами подход выгодно отличается возможностью не только качественного, но и количественного анализа и позволяет из сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$ получить информацию о значениях параметров зонного спектра в образцах различного состава. Анализ на основе нашей модели транспортных свойств ВТСП системы $Y-Ba-Cu-O$ позволил проследить за трансформацией зонного спектра при варьировании состава (увеличении дефицита кислорода [6], легировании $3d$ -металлами [20], частичной заменой бария [21]), а также обнаружить существование корреляции между его параметрами и сверхпроводящими свойствами данного соединения.

Представляет интерес изучение вопроса о возможности применения модели узкой зоны к другим классам ВТСП, в частности висмутовой системе. Однотипность кристаллической структуры и подобие электрофизических свойств иттриевых и висмутовых ВТСП дают основание полагать, что они обладают сходной структурой зонного спектра и в обоих случаях свойства в нормальной фазе определяются переносом по узкой разрешенной зоне. Основные цели данной работы — подтвердить правомочность этого предположения, исследовать строение и характер трансформации зонного спектра в ВТСП висмутовой системы и выявить его общие с $YBa_2Cu_3O_y$ особенности.

1. Образцы и методика

В качестве основного объекта исследования мы выбрали фазу Bi-2212. Ее более высокая стабильность (по сравнению с фазой Bi-2223) позволяет осуществлять достаточно глубокое гетерогенное легирование, сохраняя при этом однофазность образцов. Кроме того, согласно литературным данным (см., например, [22,23]), частичная замена Ca в Bi-2212 трехвалентными ионами редкоземельных элементов приводит к постепенному подавлению сверхпроводящих свойств. Это дает основание полагать, что исследуя такие образцы, можно проследить за трансформацией зонного спектра данного соединения.

В данной работе были исследованы две серии образцов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Y}$) с $x = 0.0 \div 0.5$, а также однофазные нелегированные образцы $\text{Bi}(\text{Pb})\text{-Ca-Sr-Cu-O}$ фаз 2212 и 2223. Образцы приготавливались по стандартной металлокерамической технологии из оксидов висмута, свинца и меди, а также карбонатов остальных металлических компонентов, смешиваемых в соответствующих пропорциях. После прокаливания исходных веществ, спекания при $T = 750^\circ\text{C}$ и прессования в таблетки проводилось несколько (3-4) отжига при $T = 850\text{-}860^\circ\text{C}$ с промежуточными переломами. С целью проверки качества полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ, а также измерения (помимо кинетических коэффициентов) температурных зависимостей магнитной восприимчивости. Полученные данные позволили отобрать для дальнейших исследований однофазные образцы.

Измерения температурных зависимостей кинетических коэффициентов (удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс и Холла) проводились в диапазоне $T = T_c - 300 \text{ K}$ по методике, изложенной в [20].

2. Экспериментальные результаты

Составы (по соотношению металлических компонентов $(\text{Bi}:\text{Pb}):\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ при закладке) и некоторые результаты электрофизических измерений на однофазных образцах фаз Bi-2212 и Bi-2223 приведены в табл. 1. Дополнительный отжиг образцов проводился с целью получения большего количества данных для последующего анализа.

Таблица 1

Состав по закладке и результаты электрофизических измерений образцов $\text{Bi}(\text{Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$

| Номер образца | Соотношение металлических компонентов | Фаза | T_c^m , К | T_c° , К | ΔT , К | $\rho_{300\text{K}}$, $m\Omega \cdot \text{см}$ | $S_{300\text{K}}$, $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------|-----------------|----------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1 | (1.34:0.66):2:1:2 | 2212 | 72.2 | 71.2 | 3.5 | 2.0 | -2.8 |
| 2 | (1.86:0.14):2:1:2 | 2212 | 65.0 | 61.0 | 5.5 | 0.83 | -5.3 |
| 3 | (2.00):2:1:2 | 2212 | 61.0 | 60.0 | 4.0 | 1.9 | -3.8 |
| 4 | (1.80:0.20):2:1:2 | 2212 | 60.7 | 56.3 | 7.2 | 1.3 | -5.5 |
| 5 | (1.34:0.66):2:2:3 | 2223 | 108.9 | 99.0 | 7.6 | 1.7 | 1.9 |
| 6 | (1.60:0.40):2:2:3 | 2223 | 108.0 | 103.5 | 6.0 | 2.2 | 1.7 |
| 7 | (1.60:0.40):2:2:3 | 2223 | 108.0 | 103.0 | 6.2 | 1.8 | 0.9 |
| 8 | (1.60:0.40):2:2:3 | 2223 | 106.0 | 101.0 | 8.1 | 1.0 | 3.6 |
| 1* | Получены путем отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 5 часов в потоке кислорода из образцов № 1-8 соответственно | 2212 | 72.0 | 70.8 | 4.0 | 2.0 | -2.7 |
| 2* | | 2212 | 65.5 | 60.0 | 6.0 | 1.0 | -6.0 |
| 3* | | 2212 | 60.5 | 58.0 | 4.5 | 2.0 | -6.0 |
| 4* | | 2212 | 61.0 | 57.5 | 6.0 | 1.2 | -4.0 |
| 5* | | 2223 | 108.0 | 99.5 | 6.5 | 1.5 | 1.6 |
| 6* | | 2223 | 106.0 | 100.5 | 7.0 | 2.5 | 1.2 |
| 7* | | 2223 | 106.0 | 101.5 | 5.0 | 0.7 | 0.4 |
| 8* | | 2223 | 107.0 | 102.0 | 6.0 | 2.1 | 3.8 |

Таблица 2

Значения кинетических коэффициентов и критической температуры в образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$

| x | $\rho_{300\text{K}},$ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ | $S_{300\text{K}},$ $\mu\text{V}/\text{K}$ | $R_{300\text{K}},$ $10^{-3} \text{cm}^3/\text{C}$ | $T_c^m,$ К | $T_c^o,$ К |
|------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| M=Nd | | | | | |
| 0.0 | 2.5 | -3.8 | 1.6 | 84.2 | 74.2 |
| 0.1 | 2.6 | -2.0 | 2.5 | 83.3 | 73.3 |
| 0.2 | 2.9 | 3.9 | 3.9 | 82.0 | 71.2 |
| 0.3 | 3.5 | 7.9 | 6.5 | 80.2 | 67.0 |
| 0.4 | 5.5 | 18.2 | 8.8 | 68.6 | 54.4 |
| 0.5 | 11.7 | 27.5 | 11.2 | 42.4 | 29.0 |
| M=Y | | | | | |
| 0.1 | 3.1 | -3.5 | 2.8 | 78.9 | 66.9 |
| 0.2 | 3.8 | 3.1 | 4.2 | 76.2 | 64.2 |
| 0.3 | 5.3 | 12.6 | 6.5 | 70.5 | 53.3 |
| 0.4 | 7.7 | 28.0 | 10.1 | 53.1 | 34.3 |
| 0.5 | 12.5 | 40.3 | 12.8 | 31.5 | 12.2 |

Видно, что в пределах одной фазы значения транспортных коэффициентов различаются незначительно. При этом обращают на себя внимание малая абсолютная величина коэффициента термоэдс и его разный знак для различных фаз ВТСП висмутовой системы. Отметим, что этот факт хорошо согласуется с литературными данными (см., например, [4,5]). Что касается коэффициента Холла, то его температурные зависимости были измерены только на некоторых из приведенных в табл. 1 образцах. Значения $R_H(300 \text{ K})$ для разных образцов также различаются достаточно слабо и составляют величину $(1-3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$. Данные по образцам с частичной заменой Ca приведены в табл. 2. Рост содержания легирующей примеси ведет, как и ожидалось, к падению критической температуры T_c , расширению сверхпроводящего перехода, а также существенному возрастанию абсолютных значений ρ , S и R_H для обеих исследованных серий образцов. При этом количественные различия во влиянии Nd и Y незначительны. Температурные зависимости кинетических коэффициентов в нормальной фазе имеют характерные для ВТСП-материалов особенности. Зависимости $\rho(T)$ для всех исследованных образцов демонстрируют известное линейное падение с уменьшением температуры, R_H при этом растет, хотя и слабее, чем в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Наибольший интерес для исследований представляет, по нашему мнению, коэффициент термоэдс. Это определяется рядом обстоятельств. Во-первых, значение S в наименьшей степени подвержено влиянию несовершенства керамических образцов. На мелкозерновых дефектах (в том числе межзеренных границах) практически не создается перепада температуры, благодаря чему их наличие практически не влияет на измеряемую величину S . В результате коэффициент термоэдс в наибольшей степени отражает свойства исследуемо-

го материала, а не конкретного образца с его дефектной структурой. Во-вторых, вследствие большой анизотропии удельного сопротивления в ВТСП-материалах измеряемое на керамических образцах значение S практически полностью определяется переносом в плоскости ab . Как показывают теоретические оценки [24,25] и практические измерения на образцах $YBa_2Cu_3O_y$ [26], при одинаковом составе $S(T)$ для керамик полностью соответствует $S(T)$ в плоскости ab для совершенных пленок и монокристаллов. Это позволяет рассматривать данные, полученные на керамических образцах, как характерные для материала данного состава и использовать их для выявления особенностей электронного транспорта и строения зонного спектра. В-третьих, используемая нами модель зонного спектра именно для коэффициента термоэдс позволяет получить расчетные данные с точностью до абсолютных значений, что дает возможность по экспериментальным зависимостям $S(T)$ определять параметры зонного спектра исследуемых образцов [6]. И, наконец, коэффициент термоэдс — единственный из рассматриваемых кинетических коэффициентов, температурные зависимости которого для висмутовых ВТСП обладают дополнительными по сравнению с $YBa_2Cu_3O_y$ особенностями.

Типичные температурные зависимости коэффициента термоэдс для нелегированных однофазных образцов фаз 2212 и 2223 показаны на рис. 1. Главная их отличительная особенность — протяженный участок практически линейного падения коэффициента термоэдс с ростом температуры. При этом другая важная особенность $S(T)$ в $YBa_2Cu_3O_y$ — наличие выраженного максимума при температуре выше сверхпроводящего перехода — сохраняется и в висмутовых ВТСП. Особенно отчетливо это проявляется в легированных образцах: с ростом x в $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}M_xCu_2O_y$ максимум на $S(T)$ становится более ярко выраженным, смещаясь при этом в область более высоких температур (рис. 2). Кроме того, в обеих легированных сериях изменение состава приводит к существенной трансформации характера кривых $S(T)$. При малых x ($0.0 \leq x \leq 0.2$) наблюдаются типичные для фазы 2212 зависимости (S мал по абсолютной величине и линейно зависит от температуры), при увеличении уровня легирования линейность $S(T)$ постепенно пропадает, и, начиная с $x = 0.3$, кривые становятся каче-

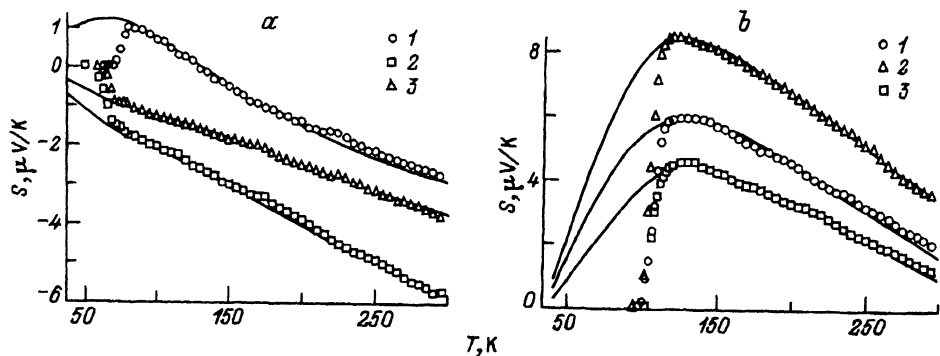


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для образцов $Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O$. *a* — фаза Bi-2212, номера образцов: 1 — 1, 2 — 3*, 3 — 4*, *b* — фаза Bi-2223, номера образцов: 1 — 5, 2 — 8, 3 — 8*; сплошные линии — расчет по модели узкой зоны.

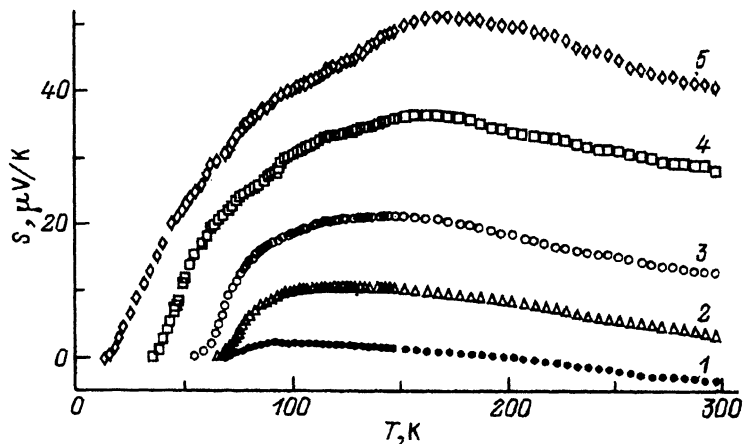


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$.
 x : 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5.

ственно подобными наблюдаемым в иттриевой системе. Отметим, что на аналогичное поведение $S(T)$ при увеличении x в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ указывается в [27]. Таким образом, температурные зависимости кинетических коэффициентов в ВТСП висмутовой и иттриевой систем аналогичны, за исключением коэффициента термоэдс при близких к стехиометрическим составам фаз 2212 и 2223. Это дает основание считать, что используемая нами для описания и объяснения особенностей электронного транспорта в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ модель узкой зоны может быть применена и к висмутовой системе. Дополнительные особенности зависимостей $S(T)$, проявляющиеся при малых абсолютных значениях S (300 K), могут быть связаны с более мелкими деталями строения зонного спектра, которые необходимо учитывать при количественном согласовании экспериментальных и расчетных данных. Отметим, что наличие дополнительных особенностей на кривых $S(T)$ при малых S (300 K) характерно и для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, близких к стехиометрическому составу, и связывалось нами ранее с возможной незначительной асимметрией проводящей зоны [6]. Для объяснения данных, полученных для висмутовых ВТСП, мы также используем представление об асимметричной узкой зоне. Дополнения, вносимые при этом в модель, и результаты расчетов описываются в следующем разделе.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Основное положение модели узкой зоны — наличие в зонном спектре ВТСП-материалов узкого пика плотности электронных состояний (шириной порядка 10^{-1} eV), в результате чего значительная доля носителей заряда, находящихся в области этого пика, вносит вклад в процессы переноса. Как показано в [6], в этом случае основные особенности поведения кинетических коэффициентов можно проследить, задавшись простейшей аппроксимацией функций плотности состояний $D(E)$ и дифференциальной проводимости $\sigma(E)$ в виде прямоугольников

различной ширины. В такой модели для коэффициента термоэдс удастся получить аналитическое выражение (с точностью до абсолютных значений в отличие от ρ и R_H) вида

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

где

$$\mu^* \equiv \mu/k_0T = \ln \frac{\text{sh}(FW_D^*)}{\text{sh}((1-F)W_D^*)},$$

μ — химический потенциал, $W_D^* \equiv W_D/k_0T$, $W_\sigma^* \equiv W_\sigma/k_0T$, W_D — полная эффективная ширина зоны (ширина прямоугольника $D(E)$), W_σ — эффективная ширина интервала проводящих или делокализованных состояний (ширина прямоугольника $\sigma(E)$), F — степень заполнения зоны электронами. В результате с помощью трех модельных параметров (F , W_D и W_σ) нам удалось количественно описать все особенности кривых $S(T)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ различного состава [6,20,21]. Отметим, что W_D и W_σ — именно эффективные ширины зоны и интервала проводящих состояний. Различие между ними может быть связано с разным характером зависимостей функций $D(E)$ и $\sigma(E)$, обусловленным, в частности, энергетической зависимостью времени релаксации. В то же время анализ обнаруженных основных тенденций в изменениях значений W_D и W_σ при отклонениях от стехиометрического состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (расширение зоны и относительное уменьшение полосы делокализованных состояний [6,20,21]) позволяет предположить, что в данном случае реализуется механизм андерсоновской локализации состояний [28]. Подобное предположение представляется оправданным, если учесть, что наличие дефицита кислорода или неизовалентной примеси приводит к разупорядочению в расположении атомов кислорода в решетке.

Ранее при обсуждении свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ мы полагали зону симметричной. Ее возможную асимметрию можно учитывать различным образом. Здесь мы используем простой (предложенный в [6]) — введение некоторого интервала (bW_D , где b — параметр асимметрии) между центрами прямоугольников $D(E)$ и $\sigma(E)$. Подобный учет асимметрии позволяет использовать в расчетах все формулы [6], только в выражениях для кинетических коэффициентов необходимо заменить μ^* на $\mu^* - bW_D^*$. Заметим, что в рамках данного подхода линейность зависимости $\rho(T)$ и качественный вид $R_H(T)$, наблюдаемые в эксперименте, сохраняются.

При количественном согласовании экспериментальных и рассчитанных в рамках асимметричной модели кривых $S(T)$ возникает вопрос о возможной взаимной зависимости параметров W_D , W_σ , F и b и разумном сужении диапазона их варьирования. Поскольку существенного отклонения по составу и структуре исследованных образцов в рамках одной фазы не происходит, мы предположили, что для образцов фаз 2212 и 2223 величина $C \equiv W_\sigma/W_D$, связанная с различиями в виде функций $D(E)$ и $\sigma(E)$ и степенью разупорядочения решетки, не изменяется от образца к образцу, и положили ее равной $C = 0.40$, что типично для системы $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ при относительно небольших отклонениях от стехиометрического состава [6]. Что касается легированных образцов, то

в этом случае при подборе параметров уже нельзя считать $C = \text{const}$, так как в соответствии с нашими представлениями неизовалентное замещение (в данном случае Ca^{2+} на Nd^{3+} или Y^{3+}), вызывающее разупорядочение системы, должно приводить к андерсоновской локализации состояний на краях зоны и соответствующему уменьшению величины C . В то же время асимметрия зоны вызвана, по-видимому, особенностями ее формирования при перекрытии орбиталей атомов меди и кислорода в плоскостях CuO_2 . Логично предположить, что легирование, не затрагивающее связи в этих плоскостях, не должно приводить к изменению степени асимметрии зоны. Поэтому при подборе параметров модели для образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}(\text{Y}/\text{Nd})_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ мы требовали выполнения условия $bW_D \approx \text{const}$ в рамках каждой из серий, что означает постоянство величины смещения по шкале энергий полосы делокализованных состояний относительно середины прямоугольника $D(E)$. Наличие этих условий позволило для всех образцов определить значения четырех параметров из согласования экспериментальных и расчетных кривых $S(T)$ вполне однозначно.

На рис. 1 совместно с экспериментальными данными приведены расчетные кривые для нескольких однофазных образцов фаз Bi-2212 и Bi-2223. Видно, что удается достичь хорошего количественного согласия этих зависимостей. Значения параметров модели для всех образцов, представленных в табл. 1, приведены в табл. 3. В рамках каждой из фаз зонные параметры отличаются незначительно. Значения степени заполнения зоны электронами составляют $F = 0.46-0.48$, при этом для фазы 2212 характерны несколько большие ее величины. Полная эффективная ширина зоны равна 65–80 meV и 115–130 meV для фаз 2212 и 2223 соответственно. Заметим, что эта величина близка к значениям W_D , характерным для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при близких к стехиометрии составах, и хорошо согласуется с оценками, приводимыми другими авторами [8,9,11,14–19]. Для обеих фаз асимметрия проводящей зоны достаточно мала, причем полоса делокализованных состояний смещена вниз по шкале энергий относительно середины пика плотности состояний. В рамках каждой из фаз величина асимметрии существенно не меняется, при этом в случае фазы 2223 зона является более асимметричной, чем в случае фазы 2212 (степень асимметрии составляет 4–5% и 2–3% соответственно).

Таблица 3

Параметры зонного спектра образцов Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O

| Фаза 2212 | | | | Фаза 2223 | | | |
|---------------|--------|-------------|--------|---------------|--------|-------------|--------|
| Номер образца | F | W_D , meV | b | Номер образца | F | W_D , meV | b |
| 1 | 0.4800 | 60 | -0.023 | 5 | 0.4670 | 115 | -0.046 |
| 2 | 0.4685 | 80 | -0.028 | 6 | 0.4656 | 130 | -0.045 |
| 3 | 0.4765 | 65 | -0.024 | 7 | 0.4620 | 120 | -0.049 |
| 4 | 0.4686 | 78 | -0.027 | 8 | 0.4680 | 115 | -0.050 |
| 1* | 0.4785 | 65 | -0.025 | 5* | 0.4668 | 115 | -0.046 |
| 2* | 0.4682 | 70 | -0.027 | 6* | 0.4655 | 125 | -0.044 |
| 3* | 0.4682 | 80 | -0.028 | 7* | 0.4617 | 115 | -0.049 |
| 4* | 0.4760 | 80 | -0.022 | 8* | 0.4682 | 115 | -0.051 |

Что касается использованного нами условия $C = 0.4$, то необходимо отметить следующее. Каждый из параметров модели оказывает влияние на различные особенности кривых $S(T)$, в частности от величины параметра C зависит только низкотемпературный участок расчетной кривой $S(T)$. Расчеты показывают, что для исследованных образцов хорошее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей может достигаться при варьировании величины C в достаточно узком интервале ($C = 0.3-0.5$). При этом соответствующий диапазон изменений значений остальных параметров относительно приведенных в табл. 3 составляет для $F \pm 0.004$, для $b \pm 0.002$ и для $W_D \pm 10$ meV. Эти значения достаточно малы и их можно считать погрешностью определения модельных параметров.

Перейдем теперь к обсуждению легированных образцов. Концентрационные зависимости основных параметров зонного спектра (W_D , W_σ и F) приведены на рис. 3, 4. Конечно, использование указанного выше условия для однозначности определения этих величин может привести к некоторой неточности в их значениях. Однако, как показывают расчеты, обнаруженные тенденции в изменениях зонных параметров при увеличении уровня легирования сохраняются и при отсутствии этого условия (при этом погрешность в определении зонных параметров аналогична случаю нелегированных образцов). Таким образом, рост содержания Y или Nd приводит наряду с падением T_c к увеличению степени заполнения зоны электронами, а также сильному ее расширению, которое сопровождается уменьшением относительной доли делокализованных состояний (уменьшение отношения W_σ/W_D) и вызывает уменьшение значения плотности состояний на уровне Ферми. Оба этих факта хорошо согласуются как с кристаллохимическими соображениями (замена Ca^{2+} на Nd^{3+} или Y^{3+} должна приводить к увеличению числа электронов), так и с указанными выше представлениями о влиянии разупорядочения решетки на изменение параметров зонного спектра за счет механизма андерсоновской локализации состояний. Кроме того, сохраняется и характерная для $YBa_2Cu_3O_y$ связь [6,20,21] между увеличением ширины зоны и падением T_c за счет уменьшения значения плотности состояний на уровне Ферми.

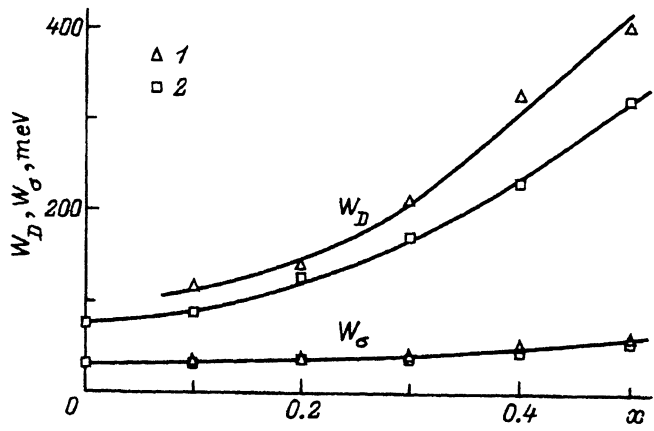


Рис. 3. Концентрационные зависимости эффективных ширин зоны в $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}M_xCu_2O_y$. M: 1 — Y, 2 — Nd.

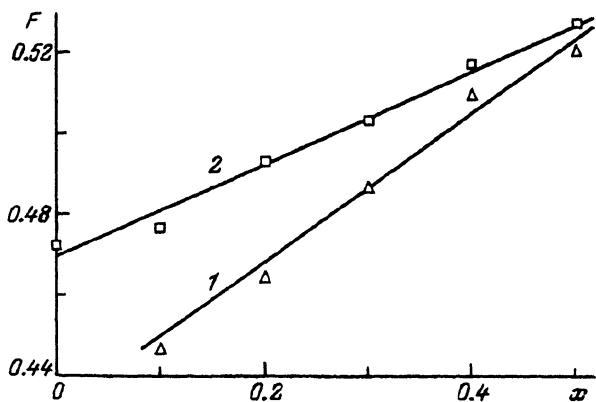


Рис. 4. Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$. М: 1 — Y, 2 — Nd.

Отметим также, что рассчитанные в рамках асимметричной модели температурные зависимости других кинетических коэффициентов качественно соответствуют экспериментальным данным. Как уже указывалось, $\rho(T)$ в этом случае сохраняет свой линейный вид, а что касается зависимостей $R_H(T)$, то расчеты показывают, что учет вполне вероятного различия в эффективных ширинах зоны «по электропроводности» и «по холловской электропроводности» позволяет объяснить более слабую температурную зависимость R_H , наблюдаемую в висмутовых ВТСП, по сравнению с иттриевыми.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о сходстве основных особенностей строения зонного спектра в ВТСП иттриевой и висмутовой систем и аналогичном характере изменения его параметров при отклонениях от стехиометрических составов образцов. Результаты, представленные в данной работе, подтверждают правомерность использования модели узкой зоны для описания транспортных свойств в нормальной фазе и выявления особенностей структуры зонного спектра в ВТСП-соединениях различных классов. Отметим, что анализ имеющихся в литературе данных по транспортным свойствам других ВТСП-систем, в частности $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [29,30], Tl-Ba-Ca-Cu-O [31,32], $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_3$ [33], позволяет утверждать, что используемая нами модель может успешно применяться и для их описания. Таким образом, наличие в структуре энергетического спектра узкой проводящей зоны может оказаться особенностью, свойственной всем классам ВТСП-соединений и, возможно, имеющей определяющее значение для реализации механизма высокотемпературной сверхпроводимости.

Полученные в работе данные о транспортных свойствах различных фаз висмутовых ВТСП-материалов в нормальной фазе и проведенный их анализ позволяют сделать следующие выводы.

1) Особенности температурных зависимостей коэффициента термоэдс в висмутовых ВТСП могут быть количественно объяснены в рамках модели узкой зоны с учетом ее незначительной асимметрии. При этом одновременно наблюдается качественное соответствие экспериментальных и расчетных температурных зависимостей других кинетических коэффициентов (удельного сопротивления и коэффициента Холла).

2) Значения основных параметров проводящей зоны и характер их изменения при отклонениях от стехиометрии путем неизоэлектронных катионных замещений в висмутовых и иттриевых ВТСП аналогичны, что

свидетельствует о сходстве основных особенностей строения зонного спектра в этих двух классах ВТСП-материалов.

3) Так же и в иттриевых ВТСП, падение критической температуры при изменении состава образцов в фазе $Bi-2212$ может быть объяснено уменьшением значения функции плотности состояний на уровне Ферми, происходящим за счет расширения проводящей зоны.

Список литературы

- [1] Iye Y. *Physica B* **163**, 1/3, 63 (1990).
- [2] Lee S.G., Yi K.-S., Park C.-Y., Jang M.-S. *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, 11, L1902 (1989).
- [3] Galfy M. *Solid State Commun.* **72**, 6, 589 (1989).
- [4] Тот И., Панова Г.Х., Горобченко В.А., Иродова А.В., Лаврова О.А., Шиков А.А. *СФХТ* **3**, 8, 1821 (1990).
- [5] Rao C.N.R., Ramakrishnan T.V., Kumar N. *Physica C* **165**, 2, 183 (1990).
- [6] Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Смирнов В.И., Байков Ю.М., Степанов Ю.П. *СФХТ* **4**, 7, 1280 (1991).
- [7] Пидильковский В.И., Пидильковский И.М. *ФММ* **65**, 1, 83 (1988).
- [8] Bar-Ad S., Fisher B., Ashkenazi J., Genossar J. *Physica C* **156**, 5, 741 (1988).
- [9] Genossar J., Fisher B., Ashkenazi J. *Physica C* **162-164**, Pt. II, 1015 (1989).
- [10] Moshchalkov V.V. *Physica B* **163**, 1/3, 59 (1990).
- [11] Cohn J.L., Skelton E.F., Wolf S.A., Liu J.Z. *Phys. Rev. B* **45**, 22, 13140 (1992).
- [12] Мастеров В.Ф., Харченко В.А., Арутюнов Н.Ю. *СФХТ* **5**, 7, 1211 (1992).
- [13] Завидонов Ф.Ю., Еремин М.В., Бахарев О.Н., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. *СФХТ* **3**, 8, 1597 (1990).
- [14] Arko A.J., List R.S., Fisk Z., Thompson J.D., O'Rourke J.A., Olson C.G., Yang A.-B., Pi T.-W., Schirber J.E., Shinn N.D. *J. Magn. Magn. Matter. Lett.* **75**, L1 (1988).
- [15] Takahashi T. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sect. A* **303**, 3, 515 (1991).
- [16] Verweij H., Feiner L.F. *Phys. Rev. B* **41**, 7, 4302 (1990).
- [17] Tachiki M. *Proc. Symp. «Strong Correlation and Supercond. Japan»* (May, 1989). P. 138-145.
- [18] Lopez-Anguilera F., Costa-Quintana J. *J. Less-Common Met.* **164&165**, 1473 (1990).
- [19] Jichu H., Matsuura T., Kuroda Y. *J. Phys. Soc. Jap.* **59**, 8, 2820 (1990).
- [20] Владимирская Е.В., Гасумянц В.Э. *ФТТ* **36**, 4, 1002 (1994).
- [21] Gasumyants V.E., Kaidanov V.I., Vladimirskaya E.V. *Chin. J. Phys.* **31**, 6-II, 999 (1993).
- [22] Koike Y., Iwabachi Y., Hosoya S., Kobayashi N., Fukaase T. *Physica C* **159**, 1/2, 105 (1989).
- [23] Manthiram A., Goodenough J.B. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 5, 420 (1988).
- [24] Айрапетянц С.В., Бреслер М.С. *ЖТФ* **28**, 7, 1935 (1958).
- [25] Константинов П.П., Васильев В.Н., Бурков А.Т., Глушкова В.Б. *СФХТ* **4**, 2, 295 (1991).
- [26] Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Целищев В.А. *СФХТ* **6**, 9-10, 1836 (1993).
- [27] Madrus D., Forro L., Kendziora C., Mihaly L. *Phys. Rev. B* **44**, 5, 2418 (1991).
- [28] Anderson P.W. *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [29] Suzuki M. *Phys. Rev.* **B39**, 4, 2312 (1989).
- [30] Ando Y., Sera M., Yamagata S., Kondoh S., Onoda M., Sato M. *Solid State Commun.* **70**, 3, 303 (1989).
- [31] Bhatnagar A.K., Pan R., Naugle D.C., Squattrio P.J., Clearfiels A. *Solid State Commun.* **73**, 1, 53 (1990).
- [32] Poddar A., Mandal P., Das A.N., Ghosh B., Choudhury B. *Phys. Rev. B* **44**, 6, 2757 (1991).
- [33] Kosuge M., Maeda T., Sakuyama K., Yamauchi H., Koshizuka N., Tanaka S. *Physica C* **182**, 1/3, 157 (1991).