

Механизм модификации свойств нормального состояния и значения критической температуры при одновременном легировании $YBa_2Cu_3O_y$ кальцием и празеодимом

© О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц

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

E-mail: olya218@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2005 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в системе $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ и их анализ в свете полученных ранее данных о влиянии одиночных примесей кальция и празеодима в позициях иттрия. Обнаружено, что при одновременном введении в решетку ионов кальция и празеодима не происходит суммирования индивидуальных воздействий примесей как на значение критической температуры, так и на вид температурных зависимостей коэффициента термоэдс. На основе анализа полученных результатов в рамках модели узкой зоны определены значения параметров зонного спектра и системы носителей заряда в исследованных образцах, и проанализированы характер и механизм их изменения при увеличении уровня легирования. Сделано предположение о взаимодействии ионов кальция и празеодима, приводящем к ослаблению эффекта гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима за счет влияния дополнительных состояний, вносимых в проводящую зону кальцием. На основе этого предположения объяснены все обнаруженные особенности в изменении свойств нормального состояния и значения критической температуры в исследованной системе при увеличении уровня легирования.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию (программа „Развитие научного потенциала высшей школы“, грант № 4853) и Администрации Санкт-Петербурга (грант № M05-2.4Д-390).

PACS: 74.72.Bk, 74.62.Dh, 74.25.Fy

1. Введение

Несмотря на многочисленные исследования, механизм модификации сверхпроводящих свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) системы $YBa_2Cu_3O_y$ (Y-123) под действием легирования остается до конца не ясным. Более того, вопрос о характере влияния некоторых из вводимых в решетку примесей до сих пор вызывает повышенный интерес вследствие наличия нетривиального воздействия на различные свойства соединения, прежде всего на значение критической температуры T_c . В этом смысле несомненно наиболее интересным является частичное замещение иттрия кальцием, исследованию влияния которого посвящено большое число работ, причем как в случае одиночного легирования ($Ca \rightarrow Y$), так и в случае двойного — в совокупности с другой примесью (см., например, [1–10], а также обзор и наши результаты в [11]).

Анализ свойств легированных кальцием образцов свидетельствует о существенных различиях в динамике сверхпроводящих свойств Y-123 под действием данной примеси в зависимости от катионного и кислородного состава. В случае одиночного замещения кальций подавляет сверхпроводимость в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ при оптимальном составе по кислороду [7,9,11–15], но существенно увеличивает T_c в случае кислородного дефицита ($y \approx 6.7$ для образца с $x = 0$) [7,9–11] или даже приводит к появлению сверхпроводящих свойств

у несверхпроводящих тетрагональных образцов состава $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ (до $T_c \approx 44$ К при замене 20% иттрия на кальций) [16–18]. В системах с фиксированным содержанием второй легирующей примеси в позициях цепочечной меди или бария ($Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-z}Co_zO_y$ или $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-z}La_zCu_3O_y$) увеличение содержания кальция также приводит либо к росту, либо к появлению T_c [4,6,7,11]. Наконец, заметный интерес представляют системы с одновременными двойными замещениями. В этом случае увеличение уровня легирования может приводить как к более быстрому (по сравнению со случаем соответствующих одиночных замещений) подавлению сверхпроводящих свойств ($Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$ [19,20]), так и к более медленному ($Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Al_xO_y$ [3,4,11,21–24]) или промежуточному ($Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ [2,25,26]).

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что воздействие кальция на значение T_c в $YBa_2Cu_3O_y$ является достаточно необычным. Проведенные нами ранее исследования кальцийсодержащих образцов иттриевой системы показали, что не только характер, но и механизм модификации сверхпроводящих свойств зависит от конкретного состава исследуемых систем и определяется либо изменением зарядового баланса в системе (в случае двойных замещений), либо влиянием примеси на число носителей заряда в проводящей зоне (при одиночном легировании) [7,9,11,22,23].

Необычным является и воздействие примеси кальция на свойства нормального состояния. Так, абсолютное значение коэффициента Холла при $T = 300$ К заметно возрастает с ростом x в максимально насыщенных кислородом образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, но остается практически неизменным при наличии дефицита кислорода [9,11]. Это не коррелирует с изменением значения критической температуры, нарушая тем самым эмпирическую корреляцию между T_c и холловской концентрацией, характерную для различных ВТСП-систем [27]. С другой стороны, в эксперименте наблюдается особенность в модификации температурных зависимостей коэффициента термоэдс $S(T)$, характерная для всех кальцийсодержащих образцов иттриевой системы. На зависимостях $S(T)$ появляется участок практически линейного роста коэффициента термоэдс при уменьшении температуры, при этом наклон кривой $S(T)$ последовательно увеличивается при возрастании содержания кальция [6,7,9,11,20–23].

Нами ранее было проведено систематическое исследование нормальных и сверхпроводящих свойств легированных кальцием образцов для различных способов введения данной примеси в решетку (сравнительный анализ большинства полученных результатов приведен в [9,11], последние данные представлены в [20]). Количественный анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс в рамках модели узкой зоны [11,28] позволил сделать вывод, что легирование кальцием приводит к существенной модификации зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$. Замещение $Ca \rightarrow Y$ вызывает появление в зоне, ответственной за проводимость в нормальной фазе, дополнительных состояний, что приводит к появлению и последовательному увеличению дополнительного пика в функции плотности состояний в непосредственной окрестности уровня Ферми. Отметим, что это предположение подтверждается данными других авторов [29].

Все отмеченное выше указывает на то, что вопрос о механизме воздействия кальция на свойства нормальной фазы и значение критической температуры в $YBa_2Cu_3O_y$ несомненно требует дополнительного изучения как для подтверждения сделанных ранее предположений, так и для получения новой информации о модификации зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$ в нормальной фазе и связи параметров системы носителей заряда в нормальном и сверхпроводящем состояниях.

По нашему мнению, наибольший интерес в этой связи представляет исследование свойств образцов, одновременно легированных кальцием и празеодимом в позициях иттрия. Как было неоднократно показано, введение празеодима в $YBa_2Cu_3O_y$ приводит к сильной гибридизации состояний этого иона и зонных состояний, что вызывает сильную локализацию последних [11,30–33]. Таким образом, в системе $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ можно ожидать наличия дополнительных особенностей, связанных с тем, что электронные состояния ионов обеих вводимых примесей должны попадать в область энергий, соответствующую положению зонных состояний. Анализ

физических причин модификации свойств нормального состояния и значения T_c в этой системе и посвящена настоящая работа.

2. Экспериментальные результаты

Исследования проводились на керамических образцах состава $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25$), изготовленных стандартным методом твердофазного синтеза. Заключительный отжиг образцов проводился в атмосфере проточного кислорода в течение 6 h при температуре 450°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Для всех образцов были измерены температурные зависимости удельного сопротивления ρ и абсолютного коэффициента термоэдс S в интервале температур T_c –300 К.

Температурные зависимости удельного сопротивления всех исследованных образцов имеют типичный для всех ВТСП-материалов вид: линейное убывание значений ρ во всем температурном диапазоне измерений. Зависимость величины критической температуры, определенной на основе резистивных измерений по середине сверхпроводящего перехода, от концентрации примесей для исследованной системы приведена на рис. 1 совместно с данными для ранее изученных систем с одиночными замещениями иттрия кальцием и празеодимом: $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ [7,11] и $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ [32,33]. Видно, что увеличение уровня легирования в исследованной системе приводит к уменьшению T_c , причем концентрационная зависимость $T_c(x)$ практически совпадает с аналогичной зависимостью для случаев систем с одиночными замещениями. Таким образом, несмотря на то что индивидуально каждая из примесей вызывает понижение критической температуры, в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ не происходит суммирования их индивидуальных воздействий на значение T_c . Это свидетельствует о том, что изменение сверхпроводящих свойств в исследованной системе связано не только со спецификой влияния каждой примеси в отдельности, но и с наличием взаимодействия между ионами кальция и

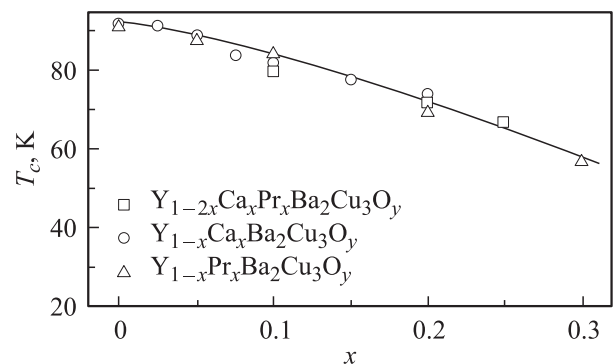


Рис. 1. Концентрационная зависимость критической температуры для системы $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ и данные для одиночных замещений $Ca \rightarrow Y$ и $Pr \rightarrow Y$.

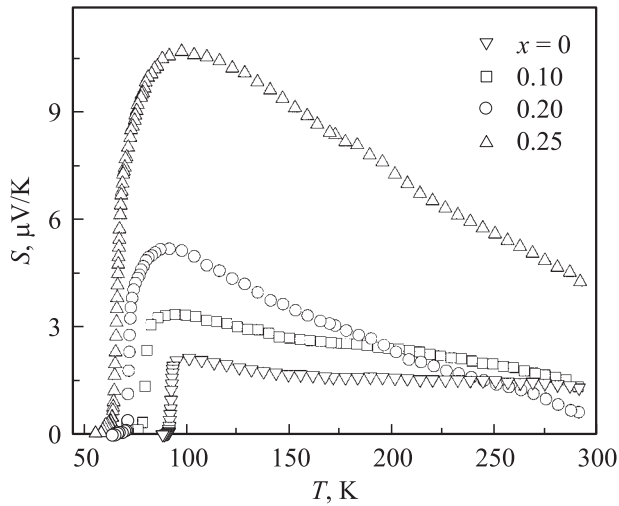


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для системы $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$.

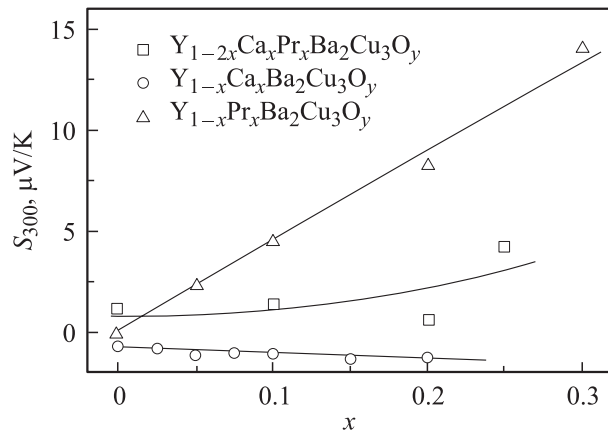


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента термоэдс при комнатной температуре для системы $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ и данные для одиночных замещений $Ca \rightarrow Y$ и $Pr \rightarrow Y$.

празеодима при их одновременном введении в решетку. Возможное физическое представление о природе такого взаимодействия рассмотрено далее.

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс для системы $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$, а на рис. 3 — концентрационные зависимости коэффициента термоэдс при комнатной температуре S_{300} в сравнении с данными для систем с одиночным легированием кальцием и празеодимом. В целом зависимости $S(T)$ для системы $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ обнаруживают все основные особенности, характеризующие поведение коэффициента термоэдс в системе Y-123: на всех кривых наблюдается хорошо выраженный максимум; при малых отклонениях от стехиометрии в области высоких температур коэффициент термоэдс слабо зависит от температуры, по мере роста концентрации примесей эта зависимость

усиливается. Также необходимо отметить следующую особенность в модификации зависимостей $S(T)$ в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$: с ростом x происходит их линейризация в области выше температуры максимума на кривой $S(T)$ и последовательный рост их наклона с увеличением уровня легирования. Так, при сравнении значений S при $T = 300$ и 120 К (до максимума на кривой $S(T)$) видно, что если для образца с $x = 0$ рост коэффициента термоэдс с уменьшением температуры довольно незначителен (от 1.33 до $1.85 \mu V/K$), что типично для системы Y-123 при малых отклонениях от стехиометрии, то с ростом x эта разница увеличивается: для образца с максимальным уровнем легирования ($x = 0.25$) коэффициент термоэдс в этом же интервале температур увеличивается от 4.23 до $10.28 \mu V/K$. Для более наглядной иллюстрации характера трансформации вида зависимостей $S(T)$ в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ и дальнейшей его интерпретации на рис. 4 приведены зависимости $S(T)$ для образца исследованной системы $Y_{0.5}Ca_{0.25}Pr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$, образца, легированного кальцием ($Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$) [9], образца, легированного празеодимом ($Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$) [32], и нелегированного $YBa_2Cu_3O_{6.86}$ [11], подобранного из условия равенства значений S_{300} . Несмотря на то что как кальций, так и празеодим в случае одиночного легирования Y-123 приводят к сильной модификации кривых $S(T)$, вызывая последовательный рост их наклона, в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ воздействия этих примесей на вид зависимости $S(T)$ не суммируются. Более того, количественное сравнение наклона представленных на рис. 4 зависимостей $S(T)$ показывает, что рост значения S с уменьшением температуры (в интервале $300-120$ К) для $Y_{0.5}Ca_{0.25}Pr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ количественно совпадает с наблюдаемым при одиночном легировании Y-123 кальцием. Отметим, что в последнем

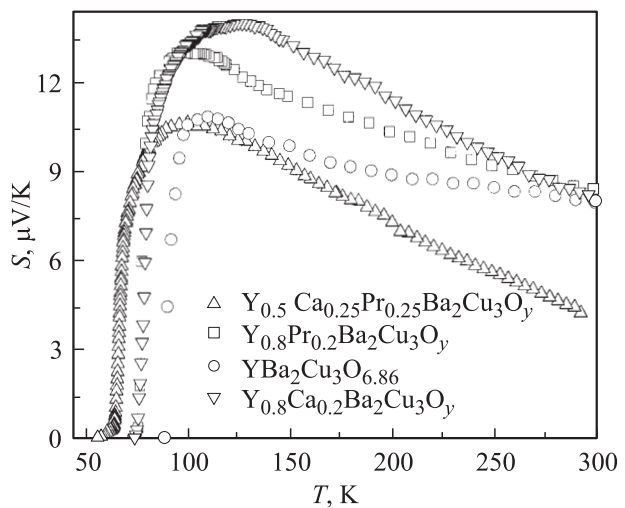


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс для образца $Y_{0.5}Ca_{0.25}Pr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ в сравнении с зависимостями для нелегированного $YBa_2Cu_3O_{6.86}$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$.

случае для приведенного на рис. 4 образца концентрация кальция даже ниже, чем в исследованном образце.

Как видно из рис. 3, для исследованной серии образцов значение S_{300} очень незначительно увеличивается с ростом уровня легирования по сравнению со случаем одиночного легирования празеодимом, несмотря на то что одиночная примесь кальция практически не оказывает влияния на величину S_{300} . Таким образом, экспериментальные данные показывают, что аналогично случаю изменения значения T_c в системе $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ не происходит тривиального суммирования воздействий примесей кальция и празеодима как на вид зависимости $S(T)$, так и на значение S_{300} .

3. Анализ экспериментальных данных и интерпретация результатов

Все экспериментальные данные были проанализированы в рамках феноменологической модели узкой зоны, подробно описанной в [11,28]. Используемая модель основана на предположении о существовании в зонном спектре ВТСП узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми и позволяет получить аналитические выражения для температурных зависимостей кинетических коэффициентов, используя четыре модельных параметра: степень заполнения зоны электронами F , равную отношению полного числа электронов к числу состояний в зоне ($F = n/N$), эффективную ширину проводящей зоны W_D , эффективную ширину интервала делокализованных состояний W_σ и степень асимметрии зоны b . Анализируя температурные зависимости коэффициента термоэдс и добиваясь количественного совпадения расчетных и экспериментальных кривых $S(T)$, можно определить значения модельных параметров для каждого из исследованных составов и проследить за трансформацией зонного спектра и параметров системы носителей заряда с ростом уровня легирования.

Для всех образцов исследованной системы удалось добиться хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных кривых $S(T)$, что позволило однозначно определить значения параметров зонного спектра.

Степень асимметрии проводящей зоны в легированных образцах отрицательна и последовательно увеличивается с ростом содержания кальция по закону $b \approx -0.12x$, характерному и для всех других ранее исследованных образцов иттриевой системы, легированных кальцием [7,11].

На рис. 5 показана зависимость степени заполнения зоны электронами от уровня легирования для $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ совместно с данными для $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ [11,33] и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ [11]. Видно, что для исследованной системы значение F уменьшается с ростом уровня легирования, причем несколько слабее, чем для случая одиночного легирования кальцием. Объяснение обнаруженной динамики степени

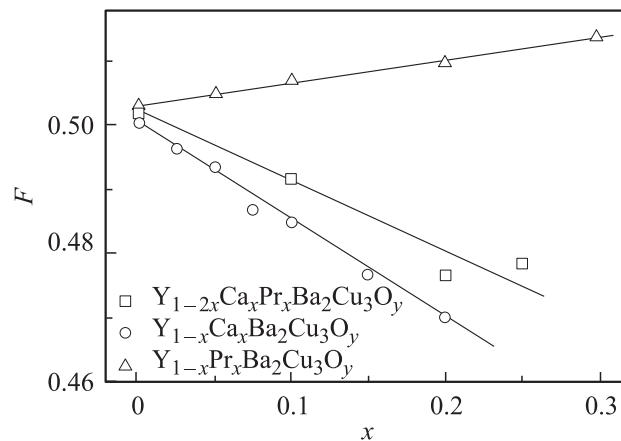


Рис. 5. Концентрационная зависимость степени заполнения зоны электронами в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ в сравнении с данными для одиночных замещений $Ca \rightarrow Y$ и $Pr \rightarrow Y$.

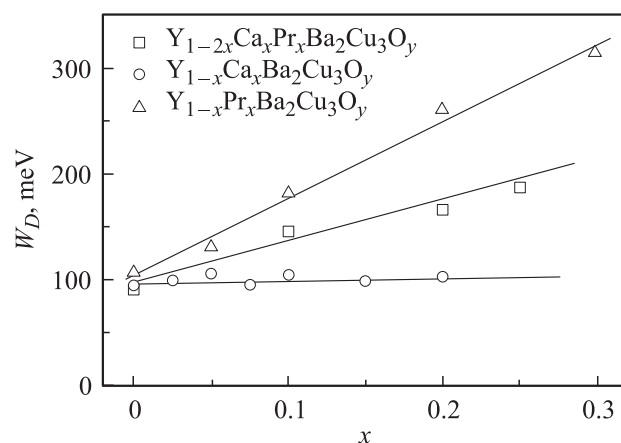


Рис. 6. Концентрационная зависимость полной эффективной ширины проводящей зоны в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ и данные для одиночных замещений $Ca \rightarrow Y$ и $Pr \rightarrow Y$.

заполнения зоны электронами может быть получено с привлечением данных об особенностях влияния на этот параметр каждой из исследованных примесей. Известно [32,33], что празеодим приводит к слабому увеличению параметра F (рис. 5), обусловленному тем, что примесь празеодима является почти изовалентной замещаемому ей иттрию (ионы празеодима обладают валентностью +3 или, как минимум, смешанной валентностью, близкой к +3). В свою очередь кальций приводит к уменьшению степени заполнения зоны, что объясняется увеличением асимметрии проводящей зоны из-за внесения в нее дополнительных состояний [7,11]. В результате в исследованной системе следует ожидать суммирования воздействий двух примесей на характер зависимости $F(x)$. С учетом незначительного влияния примеси празеодима на значение F эта зависимость должна почти полностью определяться воздействием примеси кальция, что и показывают результаты расчетов (рис. 5).

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость полной эффективной ширины проводящей зоны для $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ вместе с данными для систем с соответствующими одиночными замещениями [11,33]. Значение W_D в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ явно увеличивается с ростом уровня легирования, однако такого сильного расширения зоны, как в случае одиночного замещения иттрия празеодимом, не наблюдается, несмотря на то что одиночная примесь кальция практически не влияет на изменение полной ширины проводящей зоны. Дополнительно необходимо отметить, что значения параметра $C = W_\sigma/W_D$, характеризующего степень делокализации состояний в проводящей зоне, в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ последовательно уменьшаются с ростом уровня легирования. Это характерно для большинства легированных ВТСП иттриевой системы и связывалось нами с внесением примесями разупорядочения в структуру, приводящего, согласно механизму андерсоновской локализации, к увеличению доли локализованных состояний на краях зоны [11,28]. Однако важно отметить, что значения параметра C в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ оказываются несколько выше, чем в системе $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ при том же содержании празеодима. Это явно свидетельствует о том, что кальций, как минимум, не приводит к увеличению степени локализации состояний, а, более того, ослабляет воздействие празеодима на данную характеристику зонного спектра.

Таким образом, параметры зонного спектра в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ характеризуются достаточно нетривиальной динамикой. Сравнение параметров зонного спектра с результатами, полученными ранее для одиночных замещений иттрия кальцием и празеодимом, свидетельствует о том, что тривиальным суммированием воздействий каждой примеси в отдельности могут быть объяснены только данные об изменении степени заполнения зоны электронами с ростом уровня легирования (а также динамика асимметрии проводящей зоны, что и следовало ожидать, поскольку эта особенность связана только с влиянием кальция). Изменение энергетических размеров проводящей зоны с ростом уровня легирования не поддается такому простому объяснению. Это позволяет предполагать наличие механизма взаимодействия ионов легирующих примесей при их одновременном введении в решетку, что согласуется с выводами, сделанными выше при анализе зависимости $T_c(x)$.

Для интерпретации полученных результатов необходимо привлечь данные о характере модификации транспортных свойств и механизме трансформации зонного спектра в системах с одиночными замещениями иттрия кальцием и празеодимом [7,11,32,33].

Выше отмечено, что и примесь кальция, и примесь празеодима в случае одиночного легирования приводят к появлению протяженного линейного участка на зависимостях $S(T)$, а также последовательному увеличению наклона $S(T)$ с ростом их содержания. Согласно нашим более ранним расчетам [7,11], в случае легирования

кальцием подобная трансформация температурных зависимостей коэффициента термоэдс возникает за счет вызываемой кальцием асимметрии проводящей зоны вследствие внесения в нее дополнительных состояний, приводящих к появлению на фоне общей плотности состояний дополнительного „кальциевого“ пика $D(E)$. В свою очередь трансформация зависимостей $S(T)$ под действием празеодима объяснялась вызываемой им сильной локализацией состояний на краях зоны (связанной с реализацией механизма андерсоновской локализации состояний, приводящего к увеличению W_D и уменьшению параметра C), возникающей за счет гибридизации состояний иона празеодима с зонными состояниями [11,32,33].

Таким образом, воздействие кальция и празеодима на вид зависимостей $S(T)$ имеет различные физические причины, и в системе $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ следовало бы ожидать их суммирования, которого, однако, не наблюдается. Следовательно, обнаруженная модификация как зависимостей $S(T)$, так и параметров зонного спектра при введении одновременно двух примесей может быть объяснена только их взаимодействием. По нашему мнению, наиболее вероятный механизм этого взаимодействия — ослабление эффекта гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима, происходящее под действием введения примеси кальция. В принципе такой эффект можно было ожидать с учетом сделанных ранее предположений, что состояния как ионов кальция, так и ионов празеодима в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ попадают в тот же энергетический интервал, где находятся зонные состояния.

Сделанное предположение позволяет объяснить все тенденции изменения параметров зонного спектра. Если взаимодействие ионов кальция с ионами празеодима ослабляет эффект андерсоновской локализации состояний, это и должно приводить в согласии с полученными результатами к более слабому росту значений W_D в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ по сравнению с $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. Этот же эффект объясняет большие значения параметра C (т.е. меньшую степень локализации состояний) в первой системе.

Что касается сверхпроводящих свойств $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$, то тенденции их изменения, а также вопрос о том, почему воздействия примесей празеодима и кальция на вид зависимости $T_c(x)$ не суммируются, могут быть объяснены на основе описанных выше данных о модификации структуры зонного спектра исследованного соединения в нормальной фазе. Нами было неоднократно показано (см. данные для различных неизоэлектронных замещений в Y-123, приведенные в обзоре [11]), что определяющим фактором воздействия на значение T_c в легированном Y-123 является изменение значения функции плотности состояний на уровне Ферми $D(E_F)$. Ярким подтверждением этого вывода является наличие универсальной корреляции между значением W_D (определяющим в первом приближении величину $D(E_F)$) и T_c в ВТСП иттриевой системы при легировании различными примесями [11]. Значение

$D(E_F)$ определяется двумя факторами: общим значением функции плотности состояний (изменяющимся при изменении энергетических размеров зоны) и положением уровня Ферми относительно середины зоны (области максимума функции $D(E)$), зависящим от значения F .

В случае одиночного легирования празеодимом основополагающим фактором, воздействующим на значение T_c , является уменьшение величины $D(E_F)$ вследствие сильного расширения зоны, при этом небольшое смещение уровня Ферми от середины зоны к верхнему ее краю можно рассматривать как незначительный дополнительный фактор, влияющий на вид зависимости T_c от уровня легирования [11,32,33]. Вывод о том, что празеодим воздействует на сверхпроводящие свойства Y-123 за счет вызываемого им изменения параметров проводящей зоны, подтверждается наблюдением для $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ универсальной корреляции $T_c(W_D)$ [11,33]. Для одиночного легирования Y-123 кальцием эта универсальная корреляция не соблюдается: значение W_D остается практически неизменным с ростом содержания кальция, в то время как значение T_c изменяется достаточно сильно [11]. В этом случае тенденции изменения $D(E_F)$ определяются смещением уровня Ферми от середины зоны в ее нижнюю половину (при максимальном насыщении образцов кислородом) или из верхней половины зоны к максимуму (при наличии кислородного дефицита), что и приводит к уменьшению T_c в первом случае и ее росту во втором [9].

Несоблюдение корреляционной зависимости $T_c(W_D)$ в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ свидетельствует о том, что для объяснения динамики изменения сверхпроводящих свойств в ней необходимо учитывать как модификацию проводящей зоны, так и изменение параметров системы носителей заряда (степени заполнения зоны электронами), происходящие под действием легирования. Следовательно, в системе $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ можно было бы ожидать суммирования двух описанных выше механизмов воздействия на сверхпроводящие свойства и усиления падения T_c с ростом уровня легирования по сравнению со случаем одиночных замещений, что не наблюдается в эксперименте. Для объяснения этого результата сравним тенденции изменения параметров зонного спектра и системы носителей заряда в исследованном соединении со случаем одиночных замещений иттрия кальцием и празеодимом. Как видно из рис. 5 и 6, уменьшение значений как F , так и W_D с ростом уровня легирования в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ является более слабым по сравнению со случаем одиночных замещений. Следовательно, при одновременном введении кальция и празеодима в решетку индивидуальное воздействие каждой из примесей на значение $D(E_F)$ и соответственно на T_c оказывается более слабым, что наиболее вероятно объясняется эффектом взаимодействия примесей. В результате в исследованной системе значение $D(E_F)$ изменяется с увеличением уровня легирования приблизительно так же, как и в случае одиночных замещений. Это и приводит к тому, что

зависимость $T_c(x)$ является одинаковой для системы с одновременным легированием кальцием и празеодимом и для случаев соответствующих одиночных замещений.

4. Заключение

Таким образом, были проведены экспериментальное исследование и анализ в рамках модели узкой зоны температурных зависимостей коэффициента термоздс в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$. Получены следующие основные результаты и выводы.

1) Зависимость критической температуры в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ от уровня легирования аналогична наблюдаемому для систем с одиночными замещениями $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. На температурных зависимостях коэффициента термоздс наблюдается появление протяженного участка линейного роста с уменьшением температуры, характерного для всех кальцийсодержащих образцов иттриевой системы, причем скорость роста значений S совпадает со случаем одиночного легирования кальцием. Таким образом, не происходит суммирования индивидуальных воздействий примесей кальция и празеодима как на значение T_c , так и на вид зависимостей $S(T)$.

2) С ростом уровня легирования степень заполнения зоны электронами в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ убывает слабее, чем в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, а полная эффективная ширина зоны, ответственной за проводимость, возрастает слабее, чем в $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. Степень локализации носителей заряда возрастает с ростом x , однако этот эффект является более слабым по сравнению со случаем одиночного легирования празеодимом.

3) Сделано предположение о взаимодействии ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку, которое приводит к ослаблению (за счет внесенных кальцием состояний) эффекта гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима. Данное предположение позволяет объяснить все обнаруженные особенности в модификации структуры проводящей зоны и параметры системы носителей заряда в исследованном соединении.

4) Изменение сверхпроводящих свойств в $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ с ростом уровня легирования может быть объяснено в рамках предположения о наличии взаимодействия между кальцием и празеодимом с учетом воздействия примеси празеодима на энергетическую структуру проводящей зоны, а также воздействия примеси кальция на положение уровня Ферми в ней.

Список литературы

- [1] A. Manthiram, J.B. Goodenough. Physica C **159**, 6, 760 (1989).
- [2] E. Suard, V. Caignaert, A. Maignan, B. Reveau. Physica C **182**, 4-6, 219 (1991).

- [3] Y. Zhao, Y. He, H. Zhang, X. Zuge, X. Tang. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 9, 2263 (1992).
- [4] E. Suard, A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau. *Physica C* **200**, 1&2, 43 (1992).
- [5] V.E. Gasumyants, E.V. Vladimirskaia, I.B. Patrina. *Physica C* **235–240**, 1467 (1994).
- [6] Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумянц, И.Б. Патрина. *ФТТ* **37**, 7, 1990 (1995).
- [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**, 10, 6054 (1993).
- [9] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев. *ФТТ* **40**, 12, 2145 (1998).
- [10] V.P.S. Awana, S.K. Malik, W.B. Yelon. *Physica C* **262**, 3&4, 272 (1996).
- [11] V.E. Gasumyants. *Advances in Condensed Matter and Materials Research*. Vol. 1 / Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N. Y. (2001). P. 135.
- [12] A. Manthiram, S.-J. Lee, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **73**, 1, 278 (1988).
- [13] Z. Jirak, J. Hejtmanek, E. Pollert, A. Triska, P. Vasek. *Physica C* **156**, 5, 750 (1988).
- [14] Y. Sun, G. Strasser, E. Gornik, W. Seidenbusch, W. Rauch. *Physica C* **206**, 3&4, 291 (1993).
- [15] G. Xiao, N.S. Rebbello. *Physica C* **211**, 3&4, 433 (1993).
- [16] E.M. McCarron III, M.K. Crawford, J.B. Parise. *J. Solid State Chem.* **78**, 1, 192 (1989).
- [17] J.B. Parise, E.M. McCarron III. *J. Solid State Chem.* **83**, 2, 188 (1989).
- [18] R.S. Liu, J.R. Cooper, J.W. Loram, W. Zhou, W. Lo, P.P. Edwards, W.Y. Liang, L.S. Chen. *Solid State Commun.* **76**, 5, 679 (1990).
- [19] R.A. Gunasekaran, R. Ganduly, J.V. Yakhmi. *Physica C* **234**, 1&2, 160 (1995).
- [20] М.В. Елизарова, О.А. Мартинова, Д.В. Потапов, В.Э. Гасумянц, Л.П. Мезенцева. *ФТТ* **47**, 3, 422 (2005).
- [21] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrina. *Phys. Rev. B* **59**, 5, 6550 (1999).
- [22] М.В. Елизарова, В.Э. Гасумянц. *ФТТ* **41**, 8, 1363 (1999).
- [23] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrina. *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 12, 1600 (2000).
- [24] Y. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dou. *Physica C* **179**, 1–3, 207 (1991).
- [25] M.G. Smith, R.D. Taylor, H. Oesterreicher. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 4894 (1991).
- [26] Z. Xu, S. Ouyang, J. Wang, X. Tang, Q. Zhang. *Chinese Sci. Bull.* **37**, 18, 1520 (1992).
- [27] M.H. Whangbo, C.C. Torardi. *Science* **249**, 4973, 1143 (1990).
- [28] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. *Physica C* **248**, 3&4, 255 (1995).
- [29] S.R. Ghorbani, M. Andersson, O. Rapp. *Physica C* **390**, 2, 160 (2003).
- [30] J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, M.B. Maple, J.J. Neumeier, J.W. Allen. *Phys. Rev. B* **42**, 7, 4823 (1990).
- [31] H.-C.I. Kao, F.C. Yu, W. Guan. *Physica C* **292**, 1&2, 53 (1997).
- [32] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **39**, 9, 1520 (1997).
- [33] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, R. Suryanarayanan. *Phys. Rev. B* **61**, 18, 12404 (2000).