

# 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.

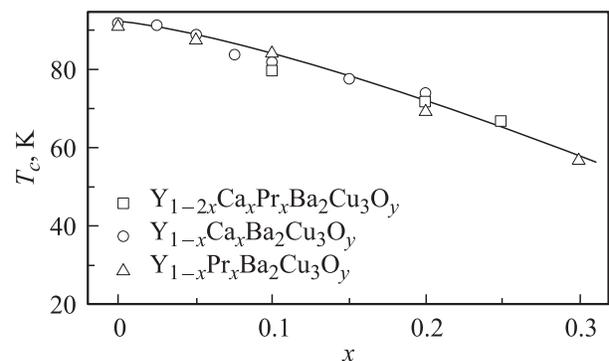
По нашему мнению, наибольший интерес в этой связи представляет исследование свойств образцов, одновременно легированных кальцием и празеодимом в позициях иттрия. Как было неоднократно показано, введение празеодима в  $YBa_2Cu_3O_y$  приводит к сильной гибридизации состояний этого иона и зонных состояний, 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 обоих 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  $450^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Для всех образцов были измерены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  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  $\rho$  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  $Pr \rightarrow Y$ .

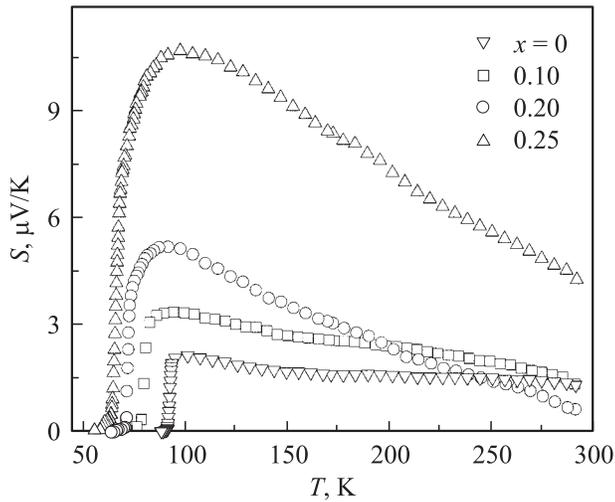


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для системы  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ .

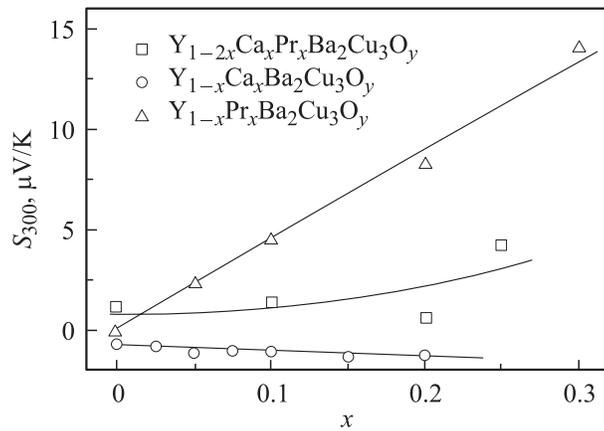


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента термоэдс при комнатной температуре для системы  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  и данные для одиночных замещений  $Ca \rightarrow Y$  и  $Pr \rightarrow Y$ .

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

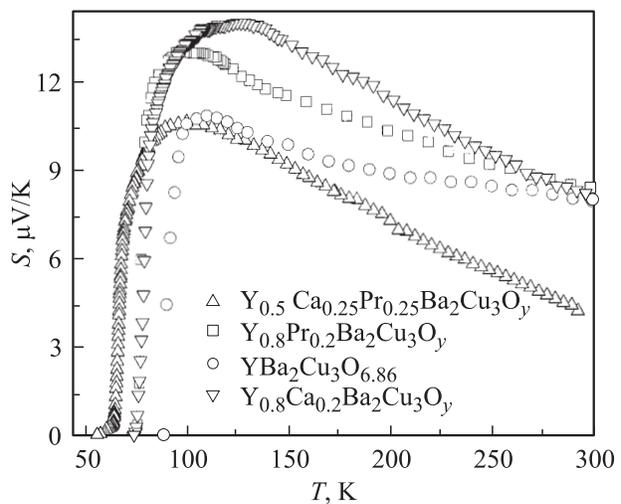


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс для образца  $Y_{0.5}Ca_{0.25}Pr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  в сравнении с зависимостями для нелегированного  $YBa_2Cu_3O_{6.86}$ ,  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$  и  $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ .

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  $W_\sigma$  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

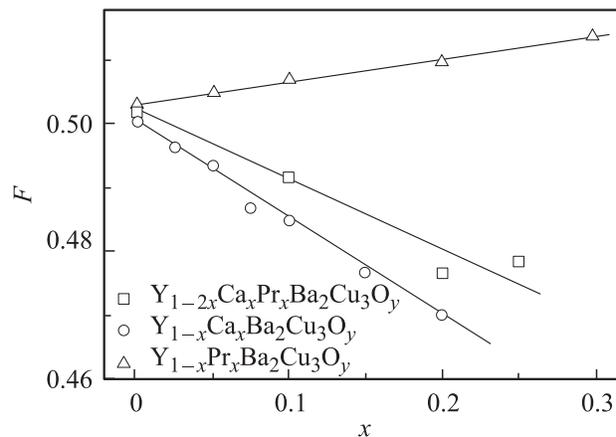


Рис. 5. Концентрационная зависимость степени заполнения зоны электронами в  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  в сравнении с данными для одиночных замещений  $Ca \rightarrow Y$  и  $Pr \rightarrow Y$ .

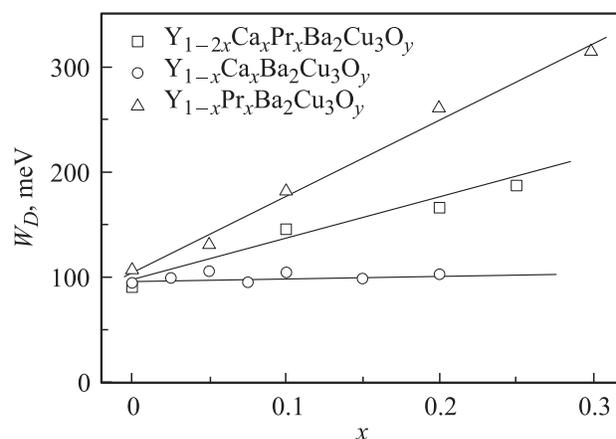


Рис. 6. Концентрационная зависимость полной эффективной ширины проводящей зоны в  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  и данные для одиночных замещений  $Ca \rightarrow Y$  и  $Pr \rightarrow Y$ .

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).