

Сверхпроводимость, коэффициент термоэдс и трансформация зонного спектра в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ ($x = 0-0.3$)

© М.В. Елизарова, В.Э. Гасумянц

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

E-mail: VGAS@phsc5.stu.neva.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1998 г.)

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс S в трех сериях образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ ($x = 0-0.3$) с различным составом по кислороду. Обнаружено, что при $y \approx 7.0$ значение критической температуры падает, а $S(T = 300\text{ K})$ — растет с увеличением уровня легирования, в то время как создание дефицита кислорода приводит к немонокотному изменению обеих этих величин с ростом x . На основе анализа зависимостей $S(T)$ в рамках феноменологической модели электронного транспорта были определены параметры зонного спектра. Обнаружено, что увеличение x приводит к последовательному росту степени асимметрии зоны, вызванному внесением примесью кальция дополнительных состояний в зону, ответственную за проводимость в нормальной фазе. Проведенный анализ показал, что при высоких концентрациях примесей в образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с дефицитом кислорода происходит дополнительное упорядочение структуры, возможным источником которого может служить образование сверхрешетки кобальта. Также показано, что зависимость критической температуры от эффективной ширины проводящей зоны в случае двойного легирования Ca и Co совпадает с универсальным корреляционным соотношением для системы $YBa_2Cu_3O_y$ при одиночных замещениях в различных узлах решетки.

Несмотря на то что замещения в различных катионных подрешетках $YBa_2Cu_3O_y$ изучаются достаточно активно, механизм воздействия некоторых примесей на сверхпроводимость и особенности электронного транспорта в нормальной фазе остается не до конца ясными. В настоящий момент хорошо известно, что все неизовалентные примеси оказывают сильное воздействие на состояние кислородной подсистемы, поскольку нарушение зарядового баланса при внесении в решетку примесного катиона компенсируется ростом содержания кислорода или его дефицита в зависимости от соотношения валентностей примесного и замещаемого элементов [1–8]. Таким образом, при изучении влияния неизовалентной примеси на свойства соединения приходится учитывать одновременное воздействие двух факторов: влияние непосредственно примеси и изменение свойств этого соединения вследствие отклонения от стехиометрии по кислороду.

С этой точки зрения представляется интересным изучение систем с одновременным легированием в различных катионных подрешетках примесями с различными валентностями по отношению к замещаемым катионам. В этом случае примеси компенсируют влияние друг друга на зарядовый баланс в решетке и соответственно на состояние кислородной подсистемы. В результате в случае равного количества двух примесей (соединения $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ ($M = Fe, Co, Al$) и $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_4$) содержание кислорода в системе остается практически неизменным с ростом уровня легирования [9–11], что предоставляет возможность исследовать влияние непосредственно примесей на свойства $YBa_2Cu_3O_y$.

Влиянию двойного легирования на свойства $YBa_2Cu_3O_y$ посвящено значительное количество работ, в которых изучаются различные комбинации примесей, однако экспериментальные данные о транспортных коэффициентах в таких системах крайне несистематичны. В большинстве работ исследуется только удельное сопротивление, тогда как данные по коэффициенту термоэдс в системах с двойным легированием практически отсутствуют. В нашей работе мы решили выбрать в качестве объекта исследования соединение $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$, поскольку комбинация примесей Ca + Co представляется нам особенно интересной. Это связано с тем, что во-первых, полученные нами ранее данные свидетельствуют о наличии специфического воздействия кальция на зонную структуру $YBa_2Cu_3O_y$ [12], проявление которого должно быть более ярким на фоне неизменного состава по кислороду, и, во-вторых, использование в качестве второй примеси именно кобальта наиболее предпочтительно, так как при не очень высоких уровнях легирования он размещается только в цепочечных позициях, что существенно упрощает анализ полученных данных. Легирование $Ca \rightarrow Y + Co \rightarrow Cu$ изучалось ранее рядом авторов, однако большинство работ посвящено исследованию изменения сверхпроводящих [9,13,14] и кристаллохимических [15,16,17] свойств $YBa_2Cu_3O_y$ под влиянием этих примесей. Транспортные свойства данного соединения систематически не изучались.

Наши предыдущие исследования показали, что исследование кинетических коэффициентов в нормальной фазе является очень информативным методом изучения строения зонного спектра и свойств системы носителей

заряда в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Используемая нами модель электронного транспорта (модель узкой зоны) [18] позволяет при исследовании образцов с направленным изменением состава выявлять особенности влияния различных примесей на параметры зонного спектра и, сопоставляя эти данные с изменением сверхпроводящих свойств исследуемого соединения, делать выводы о механизме воздействия примесей. В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование поведения удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при легировании $\text{Ca} \rightarrow \text{Y} + \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$ при различном составе по кислороду, анализ полученных результатов на основе модели узкой зоны и выявление особенностей влияния данной комбинации примесей на параметры зонного спектра и системы носителей заряда в $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$.

1. Характеристика исследованных образцов и методика измерений

Исследования проводились на трех сериях образцов состава $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0.0-0.3$) с различным составом по кислороду. Образцы были изготовлены в Институте химии силикатов РАН стандартным методом твердофазного синтеза из исходных оксидов и карбонатов соответствующих металлических компонентов. Заключительное окисление образцов с целью их насыщения кислородом проводилось в атмосфере проточного кислорода при температуре 450°C в течение 6 h и затем 400°C в течение 10 h. Во второй и третьей сериях содержание кислорода было понижено посредством дополнительного отжига в кислорододефицитной атмосфере в течение 2 h при температуре 450 и 475°C соответственно.

Однофазность всех образцов контролировалась методом рентгеновской дифракции с точностью не хуже 1%. Содержание кислорода определялось методом иодометрического титрования с точностью $\pm(0.01-0.02)$. Значения кислородного индекса и параметры элементарной ячейки, определенные по данным рентгенографического анализа с точностью ± 0.002 , для всех исследованных образцов приведены в табл. 1–3. Видно, что для всех

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и содержание кислорода для стартовой серии образцов $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$a - b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	y
0.00	3.818	3.890	0.072	11.666	6.95
0.05	3.830	3.890	0.060	11.668	6.96
0.10	3.862	3.870	0.008	11.673	6.95
0.15	3.864	3.868	0.004	11.676	6.97
0.20	3.865	3.865	0	11.695	6.98
0.25	3.867	3.867	0	11.689	7.00
0.30	3.866	3.866	0	11.698	7.02

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и содержание кислорода для серии $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ после отжига при 450°C

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$a - b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	y
0.00	3.826	3.890	0.064	11.702	6.82
0.05	3.837	3.880	0.043	11.711	6.84
0.10	3.863	3.863	0	11.711	6.84
0.15	3.864	3.864	0	11.716	6.83
0.20	3.868	3.868	0	11.720	6.83
0.25	3.868	3.868	0	11.715	6.82
0.30	3.868	3.868	0	11.714	6.84

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки и содержание кислорода для серии $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ после отжига при 475°C

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$a - b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	y
0.00	3.824	3.896	0.072	11.704	6.74
0.05	3.836	3.886	0.050	11.710	6.75
0.10	3.864	3.864	0	11.713	6.76
0.15	3.865	3.865	0	11.717	6.78
0.20	3.866	3.866	0	11.730	6.78
0.25	3.868	3.868	0	11.730	6.80
0.30	3.870	3.870	0	11.725	6.78

трех исследованных серий значение кислородного индекса y с ростом уровня легирования незначительно возрастает (стартовая серия) или остается практически неизменным. В серии образцов с составом по кислороду, близким к стехиометрическому, переход от орторомбической симметрии к тетрагональной происходит при $x \approx 0.2$, при общем понижении содержания кислорода орторомбическое искажение исчезает при концентрации примесей $x \approx 0.1$.

На всех образцах были измерены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в температурном диапазоне $T = T_c - 300 \text{ K}$. Удельное сопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом на переменном токе частотой 20 Hz в режиме частотной и фазовой селекции измерительного канала. Абсолютные значения коэффициента термоэдс измерялись относительно медных электродов с последующей коррекцией на абсолютные значения коэффициента термоэдс меди. Перепад температуры на образце в течение всего измерения поддерживался в интервале 1–2 K.

2. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости удельного сопротивления для всех серий демонстрируют типичный для ВТСП-материалов вид: линейное падение от комнатной температуры вплоть до температуры сверхпроводящего перехода. Наклон зависимостей $\rho(T)$ слабо из-

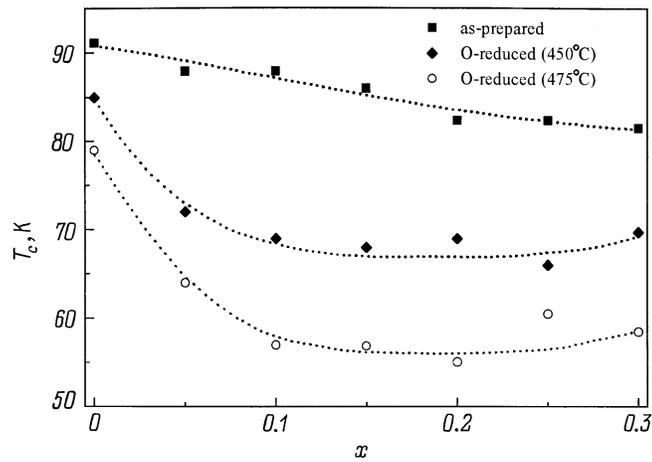


Рис. 1. Зависимость значений критической температуры от уровня легирования в соединении $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с различным содержанием кислорода.

меняется с ростом уровня легирования. Зависимость величины T_c от концентрации примесей, определенная на основе резистивных измерений, для трех серий $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с различным составом по кислороду приведена на рис. 1. Отклонение от кислородной стехиометрии вызывает ухудшение сверхпроводящих свойств от серии к серии в соответствии с общим характером влияния дефицита кислорода на сверхпроводящие свойства системы $YBa_2Cu_3O_y$. Однако характер зависимости $T_c(x)$ различен для стартовой серии образцов и для серий, подвергнутых отжигу. При содержании кислорода, близком к стехиометрическому, рост содержания Ca и Co приводит к монотонному и слабому по сравнению с одиночными замещениями Ca и Co [12,18] подавлению сверхпроводимости. В то же время в сериях с дефицитом кислорода в области малых концентраций примесей ($x \leq 0.1$) величина T_c уменьшается значительно (на 15 и 20 К для серий, отожженных при 450 и 475°C соответственно), тогда как при дальнейшем увеличении уровня легирования ($x \geq 0.1$) величина T_c остается практически неизменной. Стоит отметить, что такое поведение критической температуры достаточно необычно, и при изучении двойных замещений обнаружено впервые. В качестве примера можно привести результаты о воздействии двойных замещений Ca + Fe и Ca + Al [10,19], а также наши данные по одновременному замещению Ca в позиции Y и La в позиции Ba [20]. Особо отметим, что в работе [20] также изучалось влияние изменения содержания кислорода на свойства $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ и было обнаружено, что рост содержания Ca и La приводит к последовательному подавлению сверхпроводимости как в серии с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, так и в серии с дефицитом кислорода. Следовательно, замещение кобальтом в позиции щелочной меди при одновременном легировании кальцием обладает неко-

торыми особенностями, которые проявляются особенно ярко при создании дополнительного дефицита кислорода и нехарактерны для остальных двойных замещений. Возможные физические причины нетривиального поведения критической температуры будут рассмотрены далее.

На рис. 2 представлены три семейства температурных зависимостей коэффициента термоэдс в системе $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ при различных состояниях кислородной подсистемы, а на рис. 3 — концентрационные зависимости значения коэффициента термоэдс при $T = 300$ К (S_{300}). Видно, что отклонение от кислородной стехиометрии приводит к увеличению абсолютных значений коэффициента термоэдс в отожженных сериях в целом по отношению к стартовой. Для стартовой серии $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ значение S_{300} возрастает с ростом уровня легирования очень слабо, в пределах $5 \mu V/K$ (рис. 3), а при концентрациях примесей $x \geq 0.15$ — практически не изменяется. Что касается серий с дефицитом кислорода, как видно из рис. 3, зависимости $S_{300}(x)$ становятся немонотонными, причем максимум величины S_{300} достигается при разных концентрациях примесей Ca и Co — при $x \approx 0.20-0.25$ и $x \approx 0.15$ для серий, отожженных при 450 и 475°C соответственно. Как видно из рис. 3, в области малых x рост величины S_{300} с уровнем легирования происходит в отожженных сериях значительно быстрее, чем в стартовой, причем $S_{300}(x)$ возрастает тем сильнее, чем больше степень восстановления серии. В области $x > 0.15$ разница значений S_{300} для отожженных серий практически исчезает. Другим важным экспериментальным фактом является то, что для всех исследованных серий с ростом x зависимости $S(T)$ приобретают дополнительные особенности, не типичные для иттриевых ВТСП, а именно, на них появляется протяженный участок линейного роста, при этом наклон зависимостей $S(T)$ возрастает с ростом уровня легирования. Особенно ярко эти необычные черты проявляются для стартовой серии образцов, т.е. в случае содержания кислорода, близкого к стехиометрическому (рис. 2, a). На фоне малых абсолютных значений коэффициента термоэдс и очень слабого изменения величины S_{300} с ростом уровня легирования значение коэффициента термоэдс при $T = 120$ К (вблизи максимума на зависимости $S(T)$) для образцов с $x \geq 0.15$ последовательно увеличивается, что позволяет отчетливо наблюдать отмеченный выше эффект. Как было показано в наших предыдущих публикациях [12,21], появление подобных особенностей на зависимостях $S(T)$ связано со спецификой воздействия примеси Ca на зонный спектр системы $YBa_2Cu_3O_y$. Для отожженных серий на фоне общего дефицита кислорода характерная трансформация вида зависимостей $S(T)$ под действием примеси Ca проявляется более слабо и становится видна только для сильнолегированных образцов.

Отметим, что изменение величины T_c с ростом уровня легирования коррелирует с изменением значения S_{300} для всех исследованных серий. Слабое монотонное падение критической температуры в случае состава по кислороду, близкого к стехиометрическому, соответствует сла-

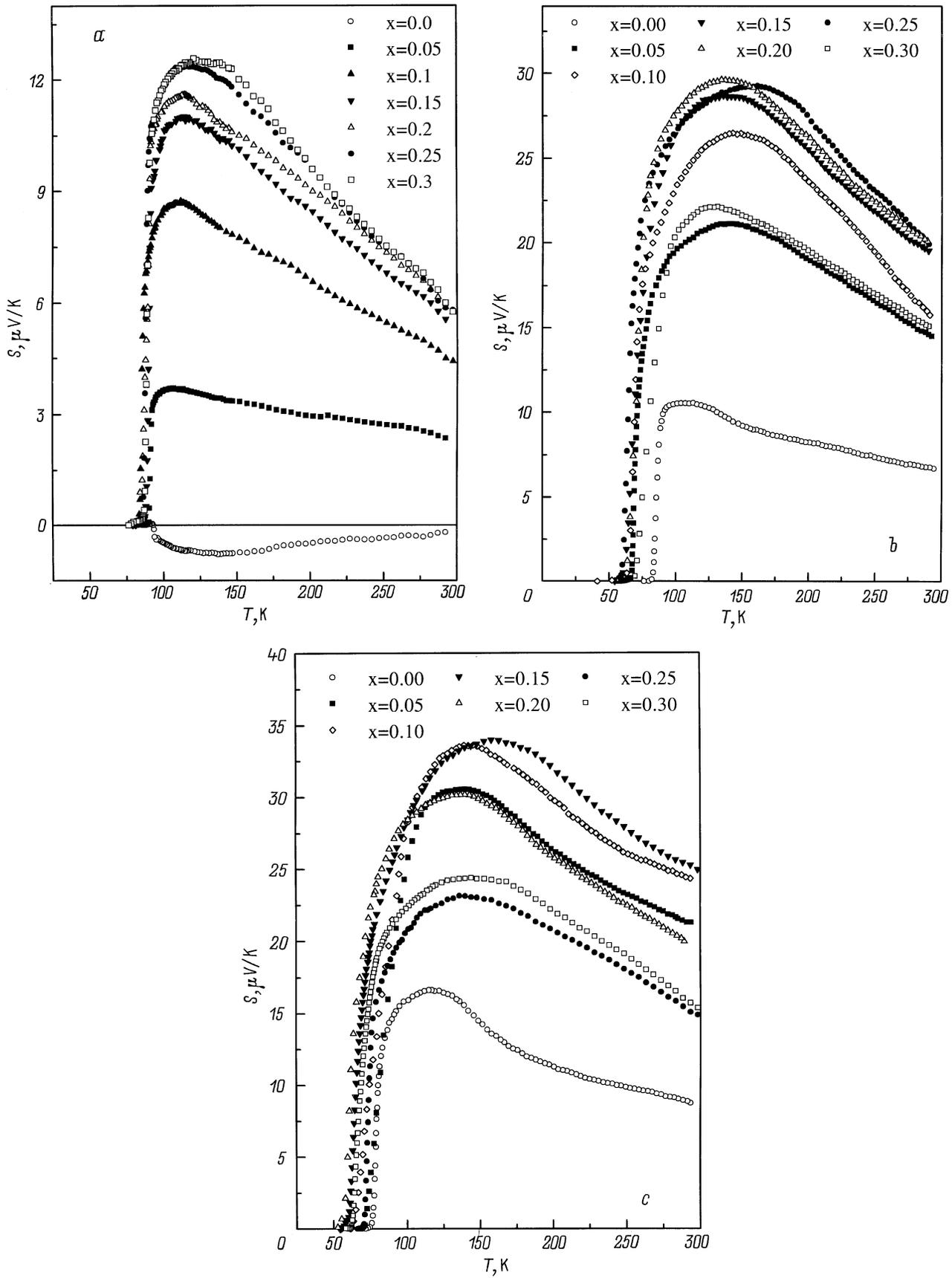


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в соединении $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$. *a* — стартовая серия образцов, *b* — серия, отожженная при 450°C , *c* — серия, отожженная при 475°C .

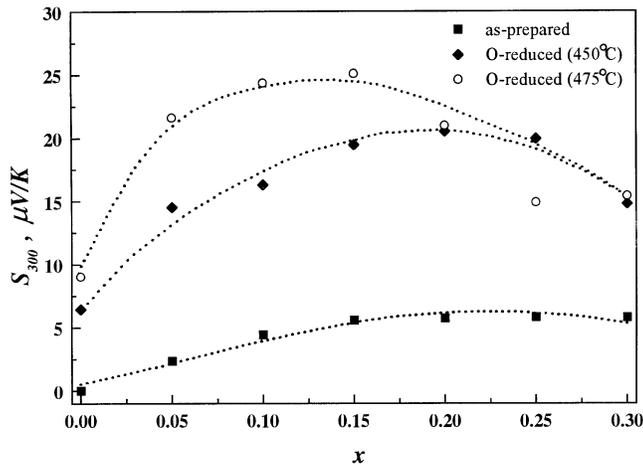


Рис. 3. Зависимость значений коэффициента термоэдс при комнатной температуре S_{300} от уровня легирования в соединении $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с различным содержанием кислорода.

бому монотонному росту S_{300} , а для серий с дефицитом кислорода значительный рост величины S_{300} происходит в области малых концентрации примесей ($x \leq 0.1$), т.е. в том же диапазоне, где наблюдается сравнительно сильное уменьшение величины T_c . В то же время в сильнолегированной области не наблюдается подавления сверхпроводимости и величина S_{300} изменяется не столь сильно.

Суммируя все вышесказанное, следует обратить внимание на следующие факты. Компенсация примесями влияния друг друга на зарядовый баланс в решетке обеспечивает слабое изменение абсолютных значений коэффициента термоэдс с ростом уровня легирования, на фоне которого отчетливо видны специфические особенности зависимостей $S(T)$, возникающие под действием примеси Ca. Кроме того, обнаружено необычное влияние отжига в кислорододефицитной атмосфере на концентрационные зависимости критической температуры и величины S_{300} , что связано, по-видимому, со спецификой воздействия комбинации примесей Ca + Co на свойства системы $YBa_2Cu_3O_y$.

3. Анализ полученных результатов и выводы

Все экспериментальные данные были проанализированы в рамках феноменологической модели электронного транспорта, подробно описанной в [18]. Как было показано ранее [12,21], примесь кальция оказывает специфическое влияние на зонную структуру $YBa_2Cu_3O_y$, а именно, с ростом содержания кальция возникает асимметрия проводящей зоны, степень которой последовательно увеличивается. Согласно нашим предыдущим выводам, причиной этого является внесение примесью Ca дополнительных состояний в зону, ответственную за проводи-

мость. С учетом наличия асимметрии, степень которой характеризуется значением параметра асимметрии b , аналитические выражения для химического потенциала и коэффициента термоэдс принимают следующий вид [12]:

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

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{W_\sigma^*}{\text{sh} W_\sigma^*} \left[\exp(-\mu^*) + \text{ch} W_\sigma^* - \frac{1}{W_\sigma^*} (\text{ch} \mu^* + \text{ch} W_\sigma^*) \right] \times \ln \frac{\exp(\mu^*) + \exp(W_\sigma^*)}{\exp(\mu^*) + \exp(-W_\sigma^*)} - \mu^* \right\}, \quad (2)$$

где k_B — константа Больцмана, e — заряд электрона, $W_D^* \equiv W_D/2k_B T$ и $W_\sigma^* \equiv W_\sigma/2k_B T$. В формулах (1), (2) используются три основных модельных параметра: F — степень заполнения зоны электронами, W_D — полная эффективная ширина проводящей зоны и W_σ — эффективная ширина зоны по проводимости. Анализируя температурные зависимости коэффициента термоэдс и добиваясь количественного совпадения расчетных и экспериментальных кривых $S(T)$, можно оценить параметры зонного спектра и проследить за их трансформацией при изменении состава образцов.

Для всех образцов удалось добиться хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных кривых $S(T)$, что позволило однозначно определить значения модельных параметров. Исключением является только нелегированный образец серии с составом по кислороду, близким к стехиометрическому. Абсолютные значения коэффициента термоэдс для этого образца очень малы. В этом случае существенное влияние на вид зависимости $S(T)$ могут оказывать мелкие особенности строения проводящей зоны, учет которых в рамках используемого приближения затруднен. Это обстоятельство может приводить к увеличению погрешности при расчете значений зонных параметров. По этой причине экспериментальные данные, полученные для первого образца, мы использовали только для качественного анализа.

На рис. 4 показана зависимость степени заполнения зоны электронами F от уровня легирования для всех исследованных серий. Видно, что значение F увеличивается для кислорододефицитных серий относительно стартовой в зависимости от степени восстановления, что объясняется общим характером влияния кислородного дефицита на этот параметр [18]. Рост величины F (уменьшение концентрации дырок) отражает донорное действие вакансий кислорода, как это следует и из кристаллохимических соображений. Что касается изменения F под действием легирования, то, как видно из рис. 4, характер зависимости $F(x)$ одинаков для всех трех серий. При малых концентрациях примесей ($x < 0.10$) величина F изменяется незначительно, а при дальнейшем увеличении уровня легирования — падает по закону, близкому к линейному. Это обстоятельство не может быть объяснено на основе простейших

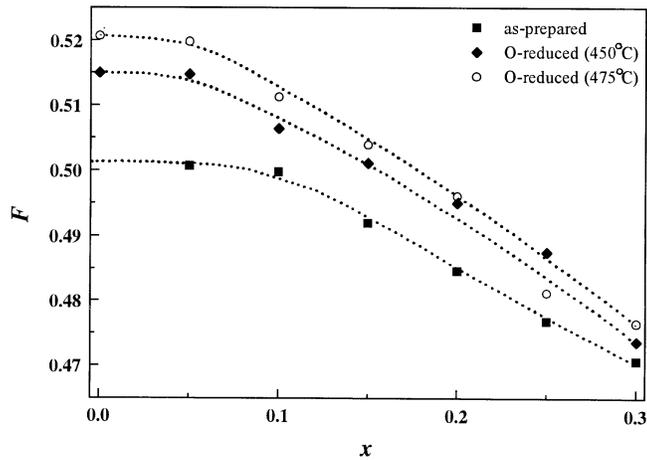


Рис. 4. Зависимость степени заполнения зоны электронами от уровня легирования в соединении $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с различным содержанием кислорода.

кристаллохимических соображений, исходя из которых степень заполнения зоны электронами в случае примесей, компенсирующих влияние друг друга на зарядовый баланс в решетке, должна изменяться крайне слабо, в соответствии с незначительным ростом содержания кислорода (см. табл. 1–3). Линейное падение величины F объясняется следующим образом. Как показали наши расчеты, степень асимметрии зоны линейно возрастает с ростом уровня легирования и может быть описана выражением $b \approx -0.07x$. Это означает, что количество дополнительных состояний в зоне увеличивается прямо пропорционально содержанию кальция. В этом случае степень заполнения F (равная отношению полного числа электронов в зоне, которое практически не изменяется, к полному числу состояний, которое линейно возрастает с ростом x) линейно падает с увеличением уровня легирования. Стоит отметить также следующее обстоятельство. В случае симметричной зоны смена знака коэффициента термоэдс происходит точно при половинном заполнении зоны [18], при наличии же некоторой степени асимметрии столь однозначная связь отсутствует. Как было показано в нашей предыдущей работе [22] на примере ВТСП висмутовой системы, в случае асимметричной зоны положительные значения коэффициента термоэдс могут наблюдаться и при заполнении зоны электронами, меньше половинного. Представленные на рис. 4 значения $F < 0.5$, соответствующие положительным значениям коэффициента термоэдс для исследованных в данной работе составов в случае, когда одна из легирующих примесей — кальций, являются следствием асимметрии зоны, возникающей из-за внесения в нее примесью Са дополнительных состояний.

В этой связи представляется интересным обсудить поведение величины S_{300} , так как она непосредственно отражает динамику уровня Ферми в зоне, ответственной за проводимость в нормальной фазе. Как видно из рис. 3, величина S_{300} в стартовых образцах возрастает от серии

к серии, что отражает увеличение числа свободных электронов с ростом дефицита кислорода (смещение уровня Ферми вверх от середины зоны). В свою очередь изменение величины S_{300} с ростом концентрации примесей в каждой серии не может быть объяснено с точки зрения простейших кристаллохимических соображений. Для одиночных замещений [18] незначительный рост уровня легирования вызывает существенное смещение уровня Ферми и соответственно сильное изменение абсолютных значений коэффициента термоэдс, на фоне которого мелкие детали строения зоны не оказывают заметного влияния на вид температурных и концентрационных зависимостей S . Так, например, в случае одиночного легирования $Co \rightarrow Cu$ S_{300} для образцов $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ возрастает от близкого к нулю значения в нелегированном образце до $60 \mu V/K$ в образце с содержанием Co $x = 0.30$ [18]. В системе $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ благодаря эффекту зарядовой компенсации последовательное увеличение уровня легирования приводит к очень медленному движению E_F и соответственно в целом к сравнительно слабому изменению абсолютных значений коэффициента термоэдс. В этом случае на вид зависимости $S(T)$, в частности, на величину S_{300} , оказывает влияние не только изменение числа носителей в зоне, но и мелкие детали строения зонного спектра вблизи уровня Ферми, которые не могут быть количественно описаны в рамках простейшей аппроксимации. Тогда зависимости $S_{300}(x)$ очевидно могут иметь более сложный характер, поскольку динамика уровня Ферми обусловлена контрбалансом числа носителей и числа состояний в зоне, которое также изменяется с ростом содержания кальция (о чем свидетельствует последовательный рост степени асимметрии зоны). Стоит подчеркнуть, что одиночное легирование Са также обладает рядом особенностей [12] в отличие от примеси Со (так же как и всех изученных ранее неизовалентных замещений [18]), что позволяет с уверенностью приписывать возникновение асимметрии зоны именно примеси кальция. Таким образом, нетривиальное изменение величины S_{300} и вида зависимости $S(T)$ с ростом уровня легирования является дополнительным свидетельством того, что Са оказывает специфическое влияние на зонную структуру.

Зависимость полной эффективной ширины зоны W_D от уровня легирования для всех исследованных серий приведена на рис. 5. Как было подробно описано ранее [18], общим следствием увеличения числа кислородных вакансий (приводящего к росту степени разупорядочения решетки) в соответствии с моделью Андерсона является расширение зоны (рост параметра W_D) и относительное уменьшение ширины интервала делокализованных состояний (падение величины W_σ/W_D). Следовательно, увеличение значений W_D от серии к серии обусловлено разупорядочением в кислородной подсистеме для образцов серий $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$, подвергавшихся отжигу в режиме восстановления. Далее обсудим динамику параметра W_D с изменением концентрации примесей в каждой из серий.

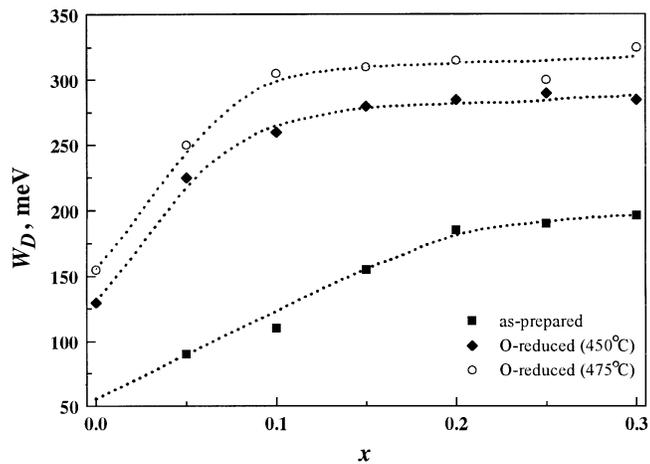


Рис. 5. Зависимость полной эффективной ширины проводящей зоны от уровня легирования в соединении $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с различным содержанием кислорода.

Как видно из рис. 5, для серии образцов с составом по кислороду, близким к стехиометрическому, ширина проводящей зоны монотонно возрастает с ростом уровня легирования, причем при концентрации примесей $x \geq 0.20$ этот рост существенно замедляется. В то же время значение кислородного параметра y для стартовой серии образцов (см. табл. 1) изменяется крайне слабо в диапазоне концентраций $x \leq 0.15$ и возрастает практически до стехиометрического значения с дальнейшим ростом x . Это означает, что в сильнолегированной области примеси Ca и Co не полностью компенсируют влияние друг друга в решетке, что очевидно является следствием того, что примесь Co в отличие от Ca вносит возмущение непосредственно в цепочки CuO, т.е. оказывает прямое воздействие на кислородную подсистему. Компенсация действия кобальта кальцием оказывается недостаточной для поддержания зарядового баланса в системе, что и приводит к слабому росту содержания кислорода. В результате в области малых концентраций примесей в стартовой серии $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ расширение зоны с ростом x обусловлено общим разупорядочением в решетке, вносимым примесными катионами. В свою очередь наличие пологого участка на зависимости $W_D(x)$ связано с приближением к стехиометрии по кислороду в сильнолегированной области, приводящем к увеличению степени упорядочения кислородной подсистемы. Таким образом, расширение зоны, вызванное воздействием легирующих примесей, с одной стороны, и сужение зоны благодаря некоторому упорядочению кислородной подсистемы — с другой, приводит к тому, что полная эффективная ширина зоны в сильнолегированной области остается практически неизменной. Отметим, что, как было показано в нашей работе [23], аналогичное сужение зоны при приближении к стехиометрии по кислороду наблюдается в случае одиночного легирования La и Co в образцах $Y(Ba_{1-x}La_x)_2Cu_3O_y$ и $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ при

концентрации примеси $x = 0.05$, которой соответствует максимальная величина критической температуры.

Что касается серий с пониженным содержанием кислорода, характер зависимости $W_D(x)$ для них совершенно одинаковый (рис. 5), и наблюдается только количественное различие в значениях эффективной ширины проводящей зоны, связанное с различной степенью восстановления серий. В обоих случаях происходит существенное расширение зоны в области малых концентраций примесей ($x \leq 0.10$), тогда как для сильнолегированных образцов величина W_D остается практически постоянной. Если проследить за динамикой кислородной подсистемы для обеих серий, обедненных кислородом, можно отметить, что в обоих случаях содержание кислорода слабо возрастает при малых значениях x и практически не меняется в сильнолегированной области. Это означает, что для серий с дефицитом кислорода обнаруженная зависимость $W_D(x)$ не является непосредственным следствием изменения состава образцов по кислороду. Отметим, что в исследованной нами аналогичной системе $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$ [20] ширина зоны монотонно возрастает с ростом уровня легирования, причем как при составе по кислороду, близком к стехиометрическому, так и в случае кислородного дефицита. Следовательно, можно заключить, что наличие пологого участка на зависимости $W_D(x)$ обусловлено спецификой влияния исследованной комбинации примесей Ca → Co.

В рамках наших представлений постоянство ширины зоны на фоне растущего уровня легирования является указанием на наличие некоторого дополнительного упорядочения в решетке в области больших концентраций Ca и Co. В этой связи представляют интерес данные, полученные в работе [16]. Ее авторы обнаружили, что при замещении Co → Cu в системе $YBa_2Cu_3O_y$ распределение примеси Co становится неравномерным при $x \geq 0.10$, а именно атомы кобальта образуют кластеры. При этом размер этих кластеров существенно возрастает после отжига образцов в кислорододефицитной атмосфере или при их дополнительном легировании образцов кальцием. Следовательно, в сериях образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$, подвергнутых отжигу в кислорододефицитной атмосфере, образование кластеров кобальта больших размеров наиболее вероятно. С другой стороны, авторы [16] предполагают, что объединение атомов Co в кластеры происходит за счет обобществления атома цепочечного кислорода, поскольку ионы кобальта более стабильны, когда координационное число по кислороду равно пяти. Это обстоятельство и объясняет слабое изменение кислородного индекса y при больших концентрациях примесей в сериях с дефицитом кислорода (см. табл. 2, 3), так как образование кластеров кобальта, в которые задействованы атомы кислорода, подразумевает, что для компенсации возмущений, вносимых в решетку примесными катионами, необходимо меньшее количество избыточного кислорода, чем при статистическом распределении атомов кобальта. Формирование сверхрешетки атомов кобальта и кислорода может приводить

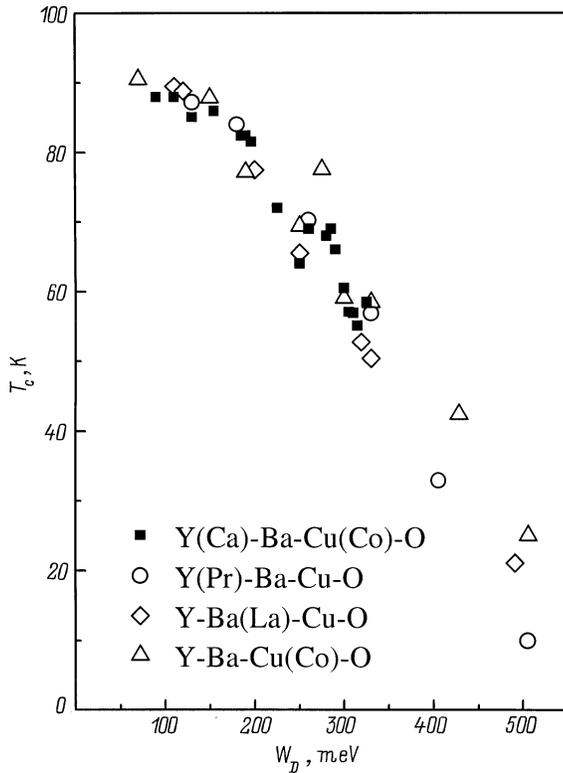


Рис. 6. Универсальная корреляционная зависимость между значением критической температуры и эффективной шириной проводящей зоны для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при различных замещениях. Данные для образцов с одиночными замещениями взяты из работы [24].

к некоторому упорядочению в цепочечной подсистеме и, следовательно, относительному сужению проводящей зоны. Это предположение позволяет объяснить неизменность эффективной ширины зоны с ростом содержания примесей в сильнолегированных образцах.

В заключение следует отметить следующее обстоятельство. Для всех исследованных серий наблюдается корреляция между изменением значений критической температуры T_c и эффективной шириной зоны W_D (ср. рис. 1 и 5). Ранее мы обнаружили, что зависимость $T_c(W_D)$ является универсальной для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при одиночных неизоэлектронных замещениях, не затрагивающих непосредственно позиций меди в плоскостях [24]. Эта зависимость совместно с результатами, полученными в данной работе, приведена на рис. 6. Видно, что данные для исследованных в данной работе систем также совпадают с универсальной корреляционной зависимостью $T_c(W_D)$, что позволяет высказать следующие соображения о характере воздействия кальция на структуру проводящей зоны. Расчеты показывают, что асимметрия зоны незначительна, следовательно, могут реализовываться два различных случая: либо дополнительный пик кальциевых состояний достаточно мал по сравнению с общим значением функ-

ции плотности состояний, либо он расположен вблизи середины зоны, т.е. в непосредственной близости к уровню Ферми. В последнем случае наличие этого пика должно оказывать существенное влияние на значение плотности состояний на уровне Ферми $D(E_F)$, повышая его и обеспечивая тем самым более высокие значения T_c в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ по сравнению со случаями одиночных замещений. Однако, учитывая способ модельной аппроксимации функции $D(E)$, в этом случае корреляционная зависимость $T_c(W_D)$ для системы $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ должна существенно отличаться от таковой для случаев одиночных замещений, и при одинаковых значениях W_D величина T_c в образцах, содержащих кальций, должна быть выше. Тот факт, что значение критической температуры как функции эффективной ширины зоны в исследуемой системе согласуется с универсальной корреляционной зависимостью для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, означает, что появление дополнительных состояний в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ не оказывает определяющего влияния на сверхпроводящие свойства данного соединения. Следовательно, дополнительный пик мал, расположен, вероятно всего, не в непосредственной окрестности уровня Ферми и представляет собой незначительную особенность функции плотности состояний, которая оказывается несущественной при расчете эффективной ширины проводящей зоны в рамках используемой аппроксимации функции $D(E)$, и приводит только к появлению асимметрии зоны. Таким образом, наличие универсальной корреляции между значением T_c и величиной W_D в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при различных отклонениях от стехиометрии указывает, что сверхпроводящие свойства соединения определяются в основном не мелкими особенностями строения зонного спектра, а узостью проводящей зоны как общим свойством зонного спектра $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Таким образом, на основе анализа данных об особенностях влияния двойного легирования на свойства нормальной фазы и значения T_c в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ можно сделать следующие основные выводы.

1) Легирование $\text{Ca} \rightarrow \text{Y} + \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$ вызывает слабое монотонное падение T_c при составе по кислороду, близком к стехиометрическому. При отклонении от кислородной стехиометрии характер зависимости $T_c(x)$ изменяется: при малых концентрациях примесей ($x \leq 0.10$) наблюдается сильное падение T_c , с дальнейшим ростом уровня легирования величина T_c остается практически неизменной.

2) С ростом уровня легирования в соединении $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ происходит трансформация вида зависимостей $S(T)$, а именно появление протяженного участка линейного роста коэффициента термоэдс, сопровождающееся увеличением наклона зависимостей.

3) Расчет параметров зонного спектра в рамках модели узкой зоны показал, что легирование Ca вызывает последовательный рост степени асимметрии проводящей зоны вследствие внесения примесью Ca дополнительных

состояний в зону, ответственную за проводимость в нормальной фазе. Появлением этой асимметрии и последовательным увеличением ее степени и обусловлена трансформация вида зависимостей $S(T)$ и приобретение ими черт, не типичных для системы $YBa_2Cu_3O_y$.

4) Анализ концентрационных зависимостей параметров зонного спектра показывает, что в системе $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$ с дефицитом кислорода в области высоких концентраций примесей происходит дополнительное упорядочение, возможным источником которого может служить образование сверхрешетки ионов кобальта. Следствием этого является относительное сужение проводящей зоны и слабое изменение величины T_c .

5) Обнаруженная корреляция между величиной T_c и эффективной шириной проводящей зоны находится в согласии с универсальным корреляционным соотношением для системы $YBa_2Cu_3O_y$ при различных одиночных неизоэлектронных замещениях. Наличие универсальной корреляции $T_c(W_D)$ при замещениях в различных катионных подрешетках, в том числе при двойном легировании, позволяет сделать вывод, что узость пика плотности состояний оказывает определяющее влияние на сверхпроводящие свойства системы $YBa_2Cu_3O_y$.

Авторы выражают благодарность И.Б. Патриной (Институт химии силикатов РАН) за изготовление и характеризацию образцов для исследований. Один из авторов (В.Э.Г.) благодарит Администрацию Санкт-Петербурга, Российскую академию наук и Министерство общего и профессионального образования России за индивидуальную финансовую поддержку (грант для молодых ученых 1998 г.).

Список литературы

- [1] J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, S.A. Sunshine. *Phys. Rev.* **B37**, 13, 7458 (1988).
- [2] K. Westerholt, H.J. Wuller, H. Bach, P. Stauche. *Phys. Rev.* **B39**, 16, 11 680 (1989).
- [3] Y. Xu, R. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, Yi. Zhu, S.-G. Shyu, M. Suenaga, K.W. Dennis, R.W. McCallum. *Physica* **C169**, 3 & 4, 205 (1990).
- [4] R. Liang, M. Itoh, T. Nakamura, R. Aoki. *Physica* **C157**, 1, 83 (1989).
- [5] A. Manthiram, J.B. Goodenough. *Physica* **C159**, 6, 760 (1989).
- [6] A. Tokiwa, Y. Syono, M. Kikuchi, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi, T. Sasaki, O. Nakatsu, Y. Muto. *JJAP* **27**, 6, L1009 (1988).
- [7] Z. Jirak, J. Hejtmanek, E. Pollert, A. Triska, P. Vasek. *Physica* **C156**, 5, 750 (1988).
- [8] M.R. Chandrahoo, I.S. Mulla, S.M. Gorwadkar, A.P. Sinha. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2, 183 (1990).
- [9] E. Suard, A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau. *Physica* **C200**, 1 & 2, 43 (1992).
- [10] Y. Zhao, H.K. Liu, S.X. Dou. *Physica* **C179**, 1–3, 207 (1991).
- [11] P.R. Slater, C. Greaves. *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 4, 205 (1992).
- [12] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев. *ФТТ* **40**, 12, 2145 (1998).
- [13] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, A. Maignan, J. Provost. *J. Supercond.* **5**, 3, 203 (1992).
- [14] Y. Zhao, H.K. Liu, X.B. Zhuge, G. Yang, J.A. Xia, Y.Y. He, S.X. Dou. *Physica* **B194–196**, 1957 (1994).
- [15] Y. Zhao, Y. He, H. Zhang, X. Zuge, X. Tang. *J. Phys.: Cond. Matter.* **4**, 2263 (1992).
- [16] M.G. Smith, J.B. Goodenough, A. Manthiram, R.D. Taylor, H. Oesterreicher. *Phys. Rev.* **B46**, 5, 3041 (1992).
- [17] Rajni Sharma, R. Ganguly, H. Rajagopal, A. Sequeira, J.V. Jakhmi, B.A. Dasannacharya. *J. Supercond.* **8**, 2, 271 (1995).
- [18] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. *Physica* **C248**, 2 & 3, 255 (1995).
- [19] Z. Xu, S. Ouyang, J. Wang, X. Tang, Q. Zhang. *Chinese Sci. Bull.* **37**, 18, 1520 (1992).
- [20] V.E. Gasumyants, M.E. Elizarova, I.B. Patrina. *Phys. Rev.* **B59**, 9, 6550 (1999).
- [21] Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумянц, И.Б. Патрина. *ФТТ* **37**, 7, 1990 (1995).
- [22] V.E. Gasumyants, N.V. Ageev, E.V. Vladimirskaia, V.I. Smirnov, A.V. Kazanskiy, V.I. Kaydanov. *Phys. Rev.* **B53**, 2, 905 (1996).
- [23] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, И.Б. Патрина. *ФТТ* **41**, 3, 389 (1999).
- [24] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **39**, 9, 1520 (1997).