02

# Определение параметров системы носителей заряда в Y<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> на основе совместного анализа температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена

© В.Э. Гасумянц<sup>1</sup>, О.А. Мартынова<sup>1</sup>, Р.М. Дубровин<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
 <sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: vgas@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 27 мая 2015 г.)

Проведено экспериментальное исследование температурных зависимостей коэффициентов термоэдс S и поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена Q в высокотемпературных сверхпроводниках системы  $Y_{1-2x}$  Ca<sub>x</sub> Pr<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> при различном содержании легирующих примесей. Показано, что на основе модели узкой зоны удается описать все особенности поведения двух исследованных кинетических коэффициентов при использовании единых представлений о строении энергетического спектра и общего набора модельных параметров, характеризующих его структуру и свойства системы носителей заряда. На основе проведенного количественного анализа зависимостей S(T) и Q(T) определены значения этих параметров для образцов исследованных составов и проанализирован характер их изменения с ростом содержания примесей. Показано, что для объяснения полученных результатов необходимо учитывать наличие взаимодействия ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку. Обнаружено, что подвижность носителей заряда имеет крайне низкие значения и почти не зависит от уровня легирования, что связано с выявленным характером изменений в структуре энергетического спектра  $Y_{1-2x}$  Ca<sub>x</sub> Pr<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, происходящих при легировании. Сделан вывод о том, что структура энергетического спектра высокотемпературных сверхпроводников иттриевой системы характеризуется наличием асимметрии дисперсионной кривой.

## 1. Введение

Для понимания механизма сверхпроводимости в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) необходимым условием является наличие достоверной информации о строении и параметрах энергетического спектра ВТСП-материалов различных систем, а также установление связи между значениями критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и параметрами системы носителей заряда в нормальном состоянии. Несмотря на огромное количество исследований, проведенных за годы, прошедшие после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости [1], анализ данных различных экспериментов так и не привел к достижению этой цели.

На примере классических объектов физики конденсированного состояния (металлы, полупроводники) известно, что надежная информация о параметрах системы носителей заряда может быть получена на основе комплексного экспериментального исследования и анализа электронных явлений переноса. Однако данные о поведении кинетических коэффициентов невозможно анализировать в рамках модельно-независимого подхода, не имея конкретной информации о строении зоны, ответственной за проводимость, или по крайней мере не используя для этого адекватную модель. По этой причине выбор модели, наиболее адекватно описывающей все особенности электронного транспорта в ВТСП-материалах, является одной из важных задач исследований в области физики ВТСП-соединений.

Отмеченное выше привело к попыткам развития ряда новых подходов (как теоретических, так и феноменологических и даже просто описательных), способных объяснить наблюдаемые экспериментально температурные и концентрационные зависимости кинетических коэффициентов в рассматриваемых материалах. Для этой цели предлагались различные варианты однозонных или двузонных моделей энергетического спектра (см., например, [2–9]), а также нестандартные подходы, предполагающие существование принципиальных особенностей в свойствах системы носителей заряда, например наличие бозонов выше температуры сверхпроводящего перехода [10,11].

Следует отметить, что в противоположность огромному объему экспериментальных результатов, описывающих особенности температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициентов термоэдс *S* и Холла  $R_H$  в ВТСП-материалах различных систем и характер их трансформации под действием легирования различного типа, накопленных еще в первые годы изучения высокотемпературных сверхпроводников (см., например, обзоры [12–15] и ссылки в них), данные о поведении в нормальном состоянии другого кинетического коэффициента — коэффициента поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена, Q — представлены в литературе не так обширно. Даже первые сведения о характере зависимостей Q(T) в ВТСП различных систем появились только в 1994 г. [16,17], через шесть лет после открытия ВТСП-материалов, и число работ, посвященных исследованию этого коэффициента, до сих пор остается ограниченным. В то же время из классической теории электронных явлений переноса хорошо известно, что этот коэффициент является информативным (в частности, для выяснения механизма рассеяния носителей заряда), а его анализ позволяет получать дополнительную информацию о параметрах энергетического спектра и системы носителей заряда. Однако представленные в литературе экспериментальные данные по зависимостям Q(T) в ВТСП-материалах подвергаются преимущественно лишь качественному анализу, не позволяющему получать конкретную информацию о параметрах системы носителей заряда, без связи с данными, полученными для других кинетических коэффициентов. Основной причиной этого является то, что количественный анализ температурных зависимостей коэффициента Нернста-Эттингсгаузена невозможен при использовании модельно-независимого подхода. Для извлечения из зависимостей Q(T) полезной, объективной и новой информации необходимо проведение анализа поведения коэффициента Нернста-Эттингсгаузена в совокупности с результатами для других кинетических коэффициентов, полученных для одних и тех же образцов, в рамках единых модельных представлений о структуре энергетического спектра исследуемого материала. Единственной моделью, в рамках которой была предпринята попытка количественного описания температурных зависимостей коэффициента Нернста-Эттингсгаузена в иттриевых ВТСП и их анализа совместно с данными для коэффициента термоэдс, является модель узкой зоны [4,18,19]. В работах [18,19] было показано, что разработанный подход, как и в классическом случае, позволяет, анализируя экспериментальные данные, определять значение истинной подвижности носителей заряда в образцах различного состава, а также получать дополнительную информацию об особенностях строения энергетического спектра иттриевых ВТСП.

В связи с изложенным в настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования и совместного количественного анализа в рамках модели узкой зоны температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена в образцах состава  $Y_{1-2x}$  Ca<sub>x</sub> Pr<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (x = 0-0.3).

# 2. Исследованные образцы и методика измерений

Для исследования были выбраны керамические образцы системы  $YBa_2Cu_3O_{\nu}$  с двойным замещением иттрия

кальцием и празеодимом. Данный выбор связан со следующими обстоятельствами. Воздействие примесей на свойства YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> определяется в первую очередь происходящим при легировании изменением зарядового баланса в решетке. В результате многие группы замещений вызывают практически одинаковые изменения как свойств нормального состояния, так и значения критической температуры (см., например, [15,20]). Однако кальций занимает среди примесей, вводимых в  $YBa_2Cu_3O_{y}$ , особое место. Во-первых, значение  $T_c$  изменяется с ростом содержания кальция различным образом в зависимости от катионного и кислородного состава образцов. Введение кальция в близкий к стехиометрии YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> подавляет сверхпроводимость [21–23], в то время как легирование им образцов, в которых значение Т<sub>с</sub> было понижено за счет введения другой примеси или создания дефицита кислорода, в ряде случаев ее восстанавливает [15,22-25]. Во-вторых, кальций оказывает специфическое воздействие на вид температурных зависимостей кинетических коэффициентов [15,23,26], особенно ярко проявляющееся в системах с одновременными двойными замещениями [27-29]. Причиной этих особенностей может являться внесение кальцием дополнительных состояний в зону, ответственную за проводимость [15,23,25,28,29]. Празеодим сильно подавляет сверхпроводимость, наиболее вероятно за счет сильной локализации зонных состояний, вызванной их гибридизацией с состояниями иона празеодима [30-32], приводя при этом к сильному росту наклона зависимостей S(T)при увеличении его содержания в  $Y_{1-x}$   $Pr_x$   $Ba_2Cu_3O_y$  [32]. По указанным причинам исследование модификации свойств системы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> в случае одновременного введения в решетку кальция и празеодима представляет несомненный интерес. Отметим, что полученные нами ранее данные [33,34] позволили предположить, что в этом случае происходит взаимодействие ионов указанных двух примесей.

Образцы изготавливались стандартным методом твердофазного синтеза из исходных оксидов ( $Y_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ , CuO) и карбонатов (BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) с использованием трех отжигов в воздушной атмосфере длительностью 24 h с промежуточными перемолами и прессованием. Температура синтеза последовательно повышалась и составляла 900, 920 и 930°С для каждого из отжигов. Дополнительный отжиг с целью насыщения образцов кислородом не проводился. Однофазность образцов контролировалась методом рентгенофазового анализа, а их однородность — с помощью измерения локальных значений коэффициента термоэдс при комнатной температуре в различных точках на поверхности образца.

Значения критической температуры определялись с помощью резистивных данных, полученных стандартным четырехзондовым методом на переменном токе (f = 20 Hz), как середина сверхпроводящего перехода. Коэффициент термоэдс измерялся на постоянном токе по дифференциальной методике относительно медных электродов с последующей коррекцией на абсолютные значения коэффициента термоэдс меди. Зависимости  $\rho(T)$  и S(T) измерялись в диапазоне  $T = T_c - 300$  К. Измерения поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена проводились в постоянном магнитном поле B = 1.8 Т в диапазоне T = 77 - 320 К; с целью подавления четных по магнитному полю паразитных составляющих сигнала значения напряжения снимались при двух противоположных направлениях магнитного поля. Для измерений использовались тонкие образцы (толщиной около 1 mm), что позволяло достичь больших значений градиента температуры (до  $\nabla T = 100$  K/cm). Подробно особенности методики измерения данного эффекта в случае ВТСП-материалов описаны в [17].

# 3. Результаты электрофизических измерений

На рис. 1 представлена зависимость  $T_c(x)$  для исследованной системы. Видно, что с увеличением уровня легирования наблюдается падение критической температуры от  $T_c = 92$  К для образца с x = 0 до  $T_c = 44$  К для образца с x = 0.3 по близкому к линейному закону с некоторым усилением в области больших содержаний примесей. Следует отметить, что падение значений  $T_c$  происходит практически так же, как и в случае одиночного легирования YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> празеодимом [30–32], т.е. одновременное дополнительное легирование кальцием не приводит к усилению подавления сверхпроводимости, что подтверждает высказанное в [33] предположение о наличии взаимодействия ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку.

Экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэдс для некоторых из исследованных образцов показаны на рис. 2. С уменьшением температуры наблюдается резкий рост значений S, затем на кривой S(T) наблюдается максимум при температурах T = 85 - 100 K в зависимости от состава образцов, а



**Рис. 1.** Зависимость критической температуры от содержания примесей x в системе  $Y_{1-2x}$  Ca<sub>x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>.



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс в системе  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ . Символы — эксперимент, линии — расчет по описанной модели.



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента Нернста– Эттингсгаузена в системе Y<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub> Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>. Символы эксперимент, линии — расчет по описанной модели.

при дальнейшем уменьшении температуры значения коэффициента термоэдс уменьшаются. Увеличение уровня легирования приводит к общему росту абсолютных значений S и увеличению наклона кривых S(T) при сохранении их общего характера. Таким образом, в целом зависимости S(T) для системы  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  демонстрируют все основные черты, характеризующие поведение коэффициента термоэдс в кальцийсодержащих образцах иттриевых ВТСП [15,27,28].

Температурные зависимости коэффициента Нернста– Эттингсгаузена показаны на рис. 3. Общий характер зависимости Q(T) остается неизменным для всех исследованных образцов, при этом они демонстрируют общие особенности, характерные для иттриевых ВТСП [19]. С ростом температуры значение коэффициента Нернста–Эттингсгаузена существенно возрастает и достигает широкого максимума при  $T \approx 200-250 \, \text{K}$ . Дальнейшее повышение температуры вплоть до  $T = 320 \, \text{K}$  приводит к незначительному понижению Q. Положение максимума на кривой Q(T)практически не зависит от уровня легирования (за исключением образца с x = 0.25). Абсолютные значения коэффициента Нернста-Эттингсгаузена для всех исследованных образцов крайне малы; в единицах подвижности они не превышают в максимуме величину  $Q/(k_{\rm B}/e) = 0.5 \,{\rm cm}^2/({\rm V}\cdot{\rm s})$  (здесь  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана, е — заряд электрона). Отметим, что в то время как в диапазоне x = 0 - 0.3 значение коэффициента термоэдс при комнатной температуре увеличивается примерно в 10 раз, значение коэффициента Нернста-Эттингсгаузена возрастает всего в 2.5 раза.

#### 4. Обработка результатов и их обсуждение

Количественный анализ полученных экспериментальных данных по зависимостям S(T) и Q(T) был проведен на основе модели узкой зоны [4,18,19]. Согласно этой модели, условие узости зоны, ответственной за проводимость, позволяет использовать для получения аналитических выражений для всех кинетических коэффициентов простейшую аппроксимацию функций плотности состояний D(E), дифференциальной  $\sigma(E)$ и холловской  $\sigma_H(E)$  проводимостей прямоугольниками (рис. 4). При этом прямоугольники, аппроксимирующие



Рис. 4. Модельная аппроксимация функций плотности состояний, дифференциальной проводимости и холловской проводимости, используемая при расчете температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена.

функции D(E) и  $\sigma(E)$ , в общем случае имеют различную ширину, что связано как с разным характером энергетической зависимости соответствующих функций, так и с возможной локализацией состояний на краях зоны [4,15]. Кроме того, второй из этих прямоугольников может быть смещен относительно первого, что позволяет учесть наличие асимметрии функции плотности состояний [4,15,23]. Что касается прямоугольника, аппроксимирующего функцию  $\sigma_H(E)$ , то, как показало проведенное в [18] моделирование зависимостей Q(T)при использовании различных способов учета особенностей структуры энергетического спектра в ВТСПматериалах, для их корректного описания в случае узкой проводящей зоны необходимо учитывать асимметрию дисперсионной кривой  $E(\kappa)$  (где  $\kappa$  — волновой вектор), наличие которой может быть введено в модель путем сдвига точки смены знака холловской проводимости относительно середины зоны (рис. 4).

Таким образом, в общем случае конкретный вид функций D(E),  $\sigma(E)$  и  $\sigma_H(E)$  (без учета их абсолютных значений) определяется значениями четырех модельных параметров: полной эффективной ширины зоны W<sub>D</sub>, эффективной ширины зоны делокализованных состояний  $W_{\sigma}$ , степени асимметрии зоны b и степени асимметрии дисперсионной кривой k.

При использовании описанной аппроксимации из стандартных кинетических интегралов можно получить следующие выражения, описывающие температурные зависимости коэффициентов термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена [4,15]:

$$\begin{split} S &= -\frac{k_{\rm B}}{e} \bigg\{ \frac{W_{\sigma}^*}{\sinh W_{\sigma}^*} \bigg[ \exp(-\mu^*) + \cosh W_{\sigma}^* \\ &- \frac{1}{W_{\sigma}^*} (\cosh \mu^* + \cosh W_{\sigma}^*) \ln \frac{\exp(\mu^*) + \exp(W_{\sigma}^*)}{\exp(\mu^*) + \exp(-W_{\sigma}^*)} \bigg] - \mu^* \bigg\}, \\ Q &= \frac{1}{eT} u \bigg( \frac{I_{H_1}}{I_0} - \frac{I_{H_0} I_1}{I_0^2} \bigg), \end{split}$$

где

I

$$\mu^* \equiv \mu/k_{\rm B}T = \ln \frac{\sinh(FW_D^*)}{\sinh((1-F)W_D^*)} - 2bW_D^*,$$
  

$$W_D^* \equiv W_D/2k_{\rm B}T, \ W_{\sigma}^* \equiv W_{\sigma}/2k_{\rm B}T,$$
  

$$0 = \int_{-W_{\sigma}/2+bW_D}^{WA_{\sigma}/2+bW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE, \ I_1 = \int_{-W_{\sigma}/2+bW_D}^{WA_{\sigma}/2+bW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) EdE,$$
  

$$I_{H_0} = \int_{-W_{\sigma}/2+kW_D}^{WA_{\sigma}/2+kW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \operatorname{sign}(E-kW_D) dE,$$
  

$$I_{H_1} = \int_{-W_{\sigma}/2+kW_D}^{WA_{\sigma}/2+kW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \operatorname{sign}(E-kW_D) EdE,$$

 $\mu$  — электрохимический потенциал,  $f_0$  — функция распределения Ферми-Дирака, и — средняя по зоне

Значения модельных параметров для образцов системы Y<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

x	F	$W_D$ , meV	$C\equiv W_{\sigma}/W_D$	b	$u,  \mathrm{cm}^2/(\mathrm{V}\cdot\mathrm{s})$	k	$kW_D$ , meV
0	0.5045	175	0.242	0	0.59	-0.094	-16.45
0.125	0.506	185	0.234	-0.015	0.89	-0.084	-15.54
0.175	0.513	219	0.169	-0.021	1.19	-0.067	-14.67
0.225	0.498	232	0.127	-0.027	0.71	-0.062	-14.38
0.25	0.4926	239	0.126	-0.03	0.78	-0.056	-13.38
0.3	0.498	253	0.124	-0.036	1.15	-0.061	-15.43

подвижность носителей заряда, *F* — степень заполнения зоны электронами, равная отношению числа электронов к числу состояний в зоне.

Таким образом, вид расчетных зависимостей S(T) и Q(T) полностью определяется значениями шести модельных параметров ( $W_D$ ,  $W_\sigma$ , F, b, u, k). При этом важно, что первые четыре из них могут быть определены (в ряде случаев с некоторой погрешностью) на основе количественного анализа экспериментальной температурной зависимости коэффициента термоэдс для образца конкретного состава, что было неоднократно продемонстрировано в наших публикациях [4,15,23-25,28,32-34]. При одновременном анализе зависимости Q(T), полученной экспериментально для этого же образца, их значения являются уже известными и используются в расчете, что позволяет не только однозначно определить значения параметров *и* и *k*, но и одновременно уточнить значения четырех указанных выше параметров, понижая погрешность в их определении. Отметим, что, как видно из выражения для зависимости Q(T), ее вид определяется только значением параметра k, а абсолютные значения коэффициента Нернста–Эттингсгаузена средней по зоне подвижностью носителей заряда и, что существенно упрощает процедуру обработки экспериментальных данных.

На рис. 2 и 3 совместно с экспериментальными данными показаны рассчитанные по приведенным выше формулам зависимости S(T) и Q(T) соответственно. Видно, что во всех случаях наблюдается достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых. Таким образом, использование модели узкой зоны и описанной процедуры обработки экспериментальных данных позволяет провести количественный анализ температурных и концентрационных зависимостей одновременно двух кинетических коэффициентов в рамках единых представлений о структуре энергетического спектра.

Значения всех определенных модельных параметров приведены в таблице. При этом вместо параметра  $W_{\sigma}$  представлены значения отношения  $W_{\sigma}/W_D \equiv C$ , изменение которого с ростом уровня легирования характеризует, согласно [4,15], изменение степени локализации носителей заряда.

Параметр асимметрии зоны с увеличением уровня легирования изменяется линейно по закону  $b \approx -0.12x$ , что совпадает с зависимостью b(x), обнаруженной ранее

для кальцийсодержащих образцов с различным катионным или кислородным составом [15,23,25,28,33]. Это подтверждает предположение о внесении кальцием состояний в проводящую зону и формировании дополнительного пика в функции плотности состояний при легировании ВТСП-системы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> данной примесью.

Степень заполнения зоны электронами F в целом слабо уменьшается с ростом уровня легирования (несколько слабее, чем в случае образцов с одиночным легированием кальцием [23]), изменяясь в диапазоне F = 0.513 - 0.4926. Очевидно, что это связано с дополнительным зарядовым влиянием празеодима, средняя валентность которого в решетке  $YBa_2Cu_3O_y$  несколько выше, чем валентность кальция (см. работы [15, 32] и ссылки в них).

Полная эффективная пирина проводящей зоны при малом содержании примесей (x < 0.15) остается почти неизменной, а затем незначительно (существенно слабее, чем в случае одиночного легирования YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> празеодимом [32]) увеличивается с ростом x. При этом степень локализации носителей заряда в диапазоне x = 0.0-0.15 также практически не изменяется, а при дальнейшем росте содержания примесей начинает возрастать (значения C уменьшаются).

По нашему мнению, определяющим механизмом изменения параметров энергетического спектра в системе Y<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> является локализация состояний на краях зоны, которая связана как с ростом степени разупорядочения в системе при увеличении уровня легирования согласно механизму андерсоновской локализации, так и с эффектом гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима [15,30,32]. При этом отсутствие расширения проводящей зоны и слабое изменение параметра *C* в диапазоне *x* < 0.15 подтверждают высказанное ранее предположение о наличии взаимодействия ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку [33,34], ослабляющем эффект индивидуального воздействия празеодима на структуру энергетического спектра. При x > 0.15количество примесей становится достаточно большим, что приводит к общему разупорядочению в катионной подсистеме, поэтому значения W<sub>D</sub> и C изменяются сильнее, чем в области слабого легирования.

Рассмотрим теперь дополнительные данные, полученные из анализа зависимостей Q(T).

Средняя по зоне подвижность носителей заряда и имеет очень низкие значения (порядка  $1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , см. таблицу), что, согласно полученным нами ранее результатам, характерно для иттриевых ВТСП [19] и наиболее вероятно является следствием большой величины эффективной массы носителей заряда, что свойственно узкозонным системам. При этом увеличение содержания примесей в  $Y_{1-2r}Ca_r Pr_r Ba_2 Cu_3 O_v$  не приводит к направленному изменению значений и; с учетом простоты используемой модели и возможной погрешности расчета скорее следует говорить об отсутствии влияния уровня легирования на подвижность носителей заряда. Для объяснения этого результата необходимо учитывать следующие обстоятельства. Расширение зоны (увеличение параметра  $W_D$ ) вызывает уменьшение значения эффективной массы носителей заряда *m*<sup>\*</sup>, и, поскольку  $u \sim (m^*)^{-1}$ , подвижность должна увеличиваться. С другой стороны, увеличение степени разупорядочения системы (уменьшение параметра C) должно приводить к увеличению вероятности рассеяния носителей заряда и, как следствие, к уменьшению их времени релаксации т. В результате, поскольку  $u \sim \tau$ , подвижность должна уменьшаться. Таким образом, характер изменения значения подвижности при варьировании состава образцов будет зависеть от того, какой из указанных факторов является преобладающим. Это может приводить к разной зависимости значений и от уровня легирования в образцах системы YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> различного состава, что и было обнаружено нами ранее в [19]. В исследованной системе  $Y_{1-2x}Ca_x Pr_x Ba_2 Cu_3 O_y$  в диапазоне *x* < 0.15 происходит незначительное расширение зоны и одновременно слабое увеличение степени разупорядочения, а при x > 0.15 расширение зоны становится более заметным, но и рост степени разупорядочения также усиливается. В результате влияние двух указанных факторов на подвижность носителей заряда примерно компенсируется, что и приводит к слабому изменению ее значений.

Абсолютное значение степени асимметрии дисперсионной кривой k уменьшается с увеличением уровня легирования, однако при анализе модификации структуры энергетического спектра более логично перейти к рассмотрению значений энергетического сдвига функции холловской проводимости kW<sub>D</sub> (рис. 4). Как видно из таблицы, эта величина очень слабо зависит от уровня легирования, изменяясь в диапазоне от -13.4 до -16.5 meV, причем наличие асимметрии зависимости  $E(\kappa)$  характерно и для нелегированного образца. Таким образом, в отличие от асимметрии функции плотности состояний (характеризующейся значением параметра b), которая в ВТСП иттриевой системы наблюдается только в кальцийсодержащих образцах и связана с внесением данной примесью дополнительных состояний в проводящую зону [4,15,23-25,28,33,34], наличие асимметрии дисперсионной кривой является фундаментальным свойством энергетического спектра иттриевых ВТСП, а не связано с воздействием на его структуру конкретной примеси.

### 5. Заключение

Таким образом, проведены экспериментальное исследование и совместный количественный анализ температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена в образцах системы Y<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> с различным уровнем легирования. Получены следующие основные результаты и выводы.

1. Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена в нормальной фазе имеет крайне низкие значения (не более  $0.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  в единицах подвижности), с ростом температуры его значения существенно возрастают и демонстрируют широкий максимум при  $T \approx 200-250 \text{ K}$  в зависимости от состава образца. Общий характер зависимости Q(T) остается неизменным для всех исследованных образцов, а значения коэффициента Нернста–Эттингсгаузена при T = 300 K в целом возрастают с ростом уровня легирования, но существенно слабее, чем значения коэффициента термоэдс.

2. Показано, что модель узкой зоны может быть использована для одновременного количественного описания температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена в рамках единых представлений о структуре энергетического спектра иттриевых ВТСП, при этом совместный анализ экспериментальных результатов для этих зависимостей позволяет не только уточнить значения основных параметров энергетического спектра, но и дополнительно определить значения подвижности носителей заряда и степени асимметрии дисперсионной кривой.

3. Все обнаруженные тенденции в изменении основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в  $Y_{1-2x}Ca_x Pr_xBa_2Cu_3O_y$  с ростом уровня легирования могут быть объяснены в рамках предложенных ранее механизмов индивидуального воздействия примесей кальция и празеодима с учетом взаимодействия ионов данных примесей при их одновременном введении в решетку  $YBa_2Cu_3O_y$ .

4. Подвижность носителей заряда в  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  практически не зависит от уровня легирования и имеет очень низкое значение  $u \approx 1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , что наиболее вероятно является следствием большой величины эффективной массы носителей заряда. Обнаруженное постоянство значений подвижности может быть объяснено с учетом вызванных введением примесей изменений в структуре энергетического спектра.

5. Для всех исследованных образцов характерно наличие асимметрии дисперсионной кривой, проявляющейся в энергетическом сдвиге точки смены знака холловской проводимости относительно середины зоны, причем величина этого сдвига с ростом уровня легирования изменяется крайне незначительно. Наличие данной асимметрии является фундаментальным свойством энергетического спектра иттриевых ВТСП, не связанным с воздействием на его структуру конкретной примеси.

#### Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Muller. Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [2] Y. Xin, K.W. Wong, C.X. Fan, Z.Z. Sheng, F.T. Chan. Phys. Rev. B 48, 557 (1993).
- [3] L. Forro, J. Lukatela, B. Keszei. Solid State Commun. 73, 501 (1990).
- [4] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaya. Physica C 248, 255 (1995).
- [5] A.N. Das, J. Konior, D.K. Ray. Physica C 170, 215 (1990).
- [6] V.V. Moshchalkov. Solid State Commun. **73**, 777 (1990).
- [7] D.M. Newns, C.C. Tsuei, R.P. Huebener, P.J.M. van Bentum, P.C. Pattnaik, C.C. Chi. Phys. Rev. Lett. 73, 1695 (1994).
- [8] J.L. Cohn, E.F. Skelton, S.A. Wolf, J.Z. Liu. Phys. Rev. B 45, 13140 (1992).
- [9] J. Genossar, B. Fisher, I.O. Lelong, Y. Ashkenazi, L. Patlagan. Physica C 157, 320 (1989).
- [10] N. Nagaosa, P.A. Lee. Phys. Rev. Lett. 64, 2450 (1990).
- [11] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett. 72, 1734 (1994).
- [12] N.P. Ong. In: Physical properties of high temperature superconductors II / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1990). P. 459–507.
- [13] Y. Iye. In: Physical properties of high temperature superconductors III / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1992). P. 285–361.
- [14] A.B. Kaiser, C. Ucher. In: Studies of high temperature superconductors. V. 7 / Ed. A.V.Narlikar. Nova Sci. Publ., N.Y. (1991). P. 353–392.
- [15] V.E. Gasumyants. In: Advances in condensed matter and materials research, V. 1 / Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N.Y. (2001). P. 135–200.
- [16] J.A. Clayhold, A.W. Linnen, F. Chen, C.W. Chu. Physica C 235–240, 1537 (1994).
- [17] Н.В. Агеев, В.Э. Гасумянц, В.И. Кайданов. Письма в ЖТФ 20, 20, 47 (1994).
- [18] В.Э. Гасумянц, Н.В. Агеев. ФТТ 43, 1761 (2001).
- [19] В.Э. Гасумянц, Н.В. Агеев, М.В. Елизарова. ФТТ 47, 196 (2005).
- [20] I. Felner. Thermochim. Acta 174, 41 (1991).
- [21] B. Fisher, J. Genossar, C.G. Kuper, L. Patlagan, G.M. Reisner, A. Knizhnik. Phys. Rev. B 47, 6054 (1993).
- [22] V.P.S. Awana, S.K. Malik, W.B. Yelon. Physica C 261, 271 (1996).
- [23] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев. ФТТ 40, 2145 (1998).
- [24] O.A. Martynova, D.V. Potapov, V.E. Gasumyants, E.V. Vladimirskaya. Physica C 471, 208 (2011).
- [25] O.S. Komarova, O.A. Martynova, V.E. Gasumyants. Physica C 495, 19 (2013).
- [26] S.R. Ghorbani, M. Andersson, O. Rapp. Physica C 390, 160 (2003).
- [27] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrina. Phys. Rev. B 59, 6550 (1999).

- [28] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrina. Supercond. Sci. Technol. 13, 1600 (2000).
- [29] S.R. Ghorbani, M. Andersson, O. Rapp. Phys. Rev. B 66, 104 519 (2002).
- [30] J. Fink, N. Nücker, H. Romberg, M. Alexander, M.B. Maple, J.J. Neumeier, J.W. Allen. Phys. Rev. B 42, 4823 (1990).
- [31] H.-C.I. Kao, F.C. Yu, W. Guan. Physica C 292, 53 (1997)
- [32] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. ФТТ 39, 1520 (1997).
- [33] О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. ФТТ 48, 1157 (2006).
- [34] В.Э. Гасумянц, О.А. Мартынова, А.В. Бабичев. ФТТ 53, 1679 (2011).