

УДК 538.945

©1995

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА, СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И ЗОННЫЙ СПЕКТР В СИСТЕМЕ $YBa_2Cu_3O_y$

Е.В.Владимирская, В.Э.Гасумянц, И.Б.Патрина

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 27 октября 1994 г.)

Проведено исследование транспортных свойств керамических однофазных образцов систем $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ ($x = 0 \div 0.5$) и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$ ($x = 0 \div 0.25$). Были исследованы температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) и коэффициента термоэдс (S). Обнаружено, что с ростом содержания кальция происходят увеличение критической температуры, а также уменьшение абсолютных величин S и изменение вида зависимостей $S(T)$. Полученные результаты были интерпретированы на основе предложенной нами ранее феноменологической модели электронного транспорта в случае узкой проводящей зоны. Были определены значения основных параметров зонного спектра и системы носителей заряда и проанализированы их зависимости от содержания кальция. Сопоставление полученных результатов с данными по изменению параметров сверхпроводящего перехода позволило объяснить наблюдаемое увеличение T_c , а также подтвердить вывод об определяющем влиянии состояния кислородной подсистемы на зонный спектр и сверхпроводящие свойства системы $YBa_2Cu_3O_y$. На основе анализа специфики влияния кальция на поведение коэффициента термоэдс сделан вывод о том, что кальций вызывает появление в зонном спектре $YBa_2Cu_3O_y$ дополнительных особенностей.

Важным вопросом, возникающим при изучении ВТСП-материалов, является выявление роли и механизма влияния различных структурных элементов элементарной ячейки на сверхпроводящие и другие свойства этих соединений. Влияние неизоэлектронных замещений на различные свойства $YBa_2Cu_3O_y$ широко обсуждается в литературе. Наряду с подавлением критической температуры (T_c) общей особенностью этих замещений является влияние на содержание кислорода и его распределение по различным позициям в элементарной ячейке. Так, при частичном замещении меди различными $3d$ -металлами (такими, например, как Fe, Co, Al) по мере роста содержания примеси происходит увеличение содержания кислорода, превышающее его стехиометрическое значение, сопровождающееся разупорядочением кислородной подрешетки [1-3]. Аналогичные процессы происходят при замещении бария лантаном [4,5]. В отличие от этих случаев, в которых валентность ионов примеси больше валентности замещаемого катиона решетки, при замещении трехвалентного иттрия двухвалентным кальцием рост содержания последнего приводит наряду с падением величины T_c к уменьшению содержания кислорода [6,7]. Аналогичное влияние

на число кислородных вакансий кальций оказывает и при одновременном двойном замещении в $YBa_2Cu_3O_y$: $Ca \rightarrow Y$, с одной стороны, и $Co \rightarrow Cu$ [8], $Al \rightarrow Cu$ [9], $La \rightarrow Ba$ [10] — с другой. В то же время, в этих случаях критическая температура в образцах с двойным замещением оказывается выше, чем при том же уровне соответствующих одиночных замещений. Этот факт объясняется в литературе восстановлением под воздействием Ca оптимальной для $YBa_2Cu_3O_y$ концентрации дырок, нарушенной другим замещением. Однако влияние увеличения содержания кальция в системах с двойным легированием при фиксированном содержании второй примеси неизучено. Остается открытым и вопрос о структуре зонного спектра в таких соединениях, зависимости его параметров от состава образцов и их связи со сверхпроводящими свойствами.

Как показали наши исследования, данные о транспортных свойствах ВТСП-соединений могут быть источником такой информации. Интерпретация экспериментальных результатов на основе предложенной нами модели узкой зоны позволяет не только объяснить все основные особенности поведения кинетических коэффициентов в иттриевых ВТСП, но и определить значения некоторых параметров электронной системы для каждого конкретного образца на основании количественного сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$ [11]. Это дало возможность проследить за трансформацией зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$ при изменении содержания кислорода [11] и при различных катионных замещениях [12,13], а также установить взаимосвязь между изменениями его параметров и критической температуры.

В связи с вышеизложенным целью данной работы является исследование влияния дополнительного легирования кальцием на транспортные и сверхпроводящие свойства систем $YBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ и $YBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$, а также выявление характера происходящих при этом изменений в структуре зонного спектра.

1. Образцы

Образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза из оксидов Y, Cu, Co и карбонатов Ba и La марки ОСЧ. После спекания при $T = 950^\circ\text{C}$ образцы прессовались в таблетки, и проводились три отжига при $T = 920-950^\circ\text{C}$ с промежуточными перемолами. Заключительный этап обработки проводился при $T = 450^\circ\text{C}$ в проточном кислороде, после чего образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные образцы являются однофазными. Содержание кислорода определялось методом йодометрического титрования с точностью ± 0.01 и показано в таблице.

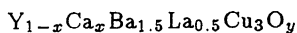
2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Были исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в диапазоне температур $T = T_c \div 300\text{K}$ по методике, описанной в [12].

Составы образцов и некоторые результаты электрофизических измерений приведены в таблице. Рост содержания кальция в системах

Содержание кислорода, параметры сверхпроводящего перехода и значение коэффициента термоэдс в исследованных образцах

x	y	T_c^m, K	T_c^0, K	$\Delta T, K$	$S(300), \mu V/K$
1	2	3	4	5	6



0.0	7.22	36.6	32.0	17.2	40.5
0.1	7.19	57.9	51.7	14.2	21.0
0.2	7.13	73.0	67.9	9.7	19.2
0.3	7.08	80.6	78.9	5.6	3.3
0.4	7.01	82.4	80.2	4.2	6.2
0.5	6.96	82.5	78.9	2.1	4.2



0.00	7.06	66.2	60.2	19.1	33.0
0.05	7.06	75.1	67.9	8.6	29.0
0.10	7.03	76.9	71.9	8.0	19.5
0.15	7.01	80.6	77.9	5.4	10.8
0.20	7.01	82.2	78.6	4.0	7.7
0.25	6.98	82.4	80.6	3.6	5.1

$Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$ приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах (что для данных систем означает приближение к стехиометрическому по кислороду составу). При этом величина критической температуры T_c последовательно увеличивается. Наиболее резко это увеличение происходит в области малых x , с увеличением содержания кальция зависимость $T_c(x)$ выходит на насыщение на уровне $T_c \approx 82 K$ в обеих исследованных сериях. Отметим, что рост величины T_c сопровождается уменьшением ширины сверхпроводящего перехода ΔT . Абсолютное значение S при $T = 300 K$ с ростом x уменьшается, причем наиболее сильно в области малых содержаний Ca. Все зависимости $\rho(T)$ имеют типичный для системы Y-Ba-Cu-O линейный вид, в то время как для зависимостей $S(T)$ при достаточно больших значениях x характерно появление несколько необычных особенностей. Как известно, для $YBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кислорода или иными катионными замещениями характерно постепенное уменьшение наклона зависимости $S(T)$ с ростом температуры, а при небольших отклонениях от стехиометрических составов в области $T \approx 300 K$ $S \approx const$. В то же время из рис. 1, 2 видно, что в исследованных образцах наряду с сохранением ярко выраженного максимума в области низких температур при достаточно большом уровне легирования кальцием на зависимостях $S(T)$ появляется участок линейного падения коэффициента термоэдс во всем измеряемом диапазоне температур выше этого максимума. Это позволяет предположить, что легирование кальцием приводит к появлению в зонном спектре $YBa_2Cu_3O_y$ некоторых дополнительных особенностей.

Полученные результаты были проанализированы на основе предложенной нами ранее феноменологической модели электронного транс-

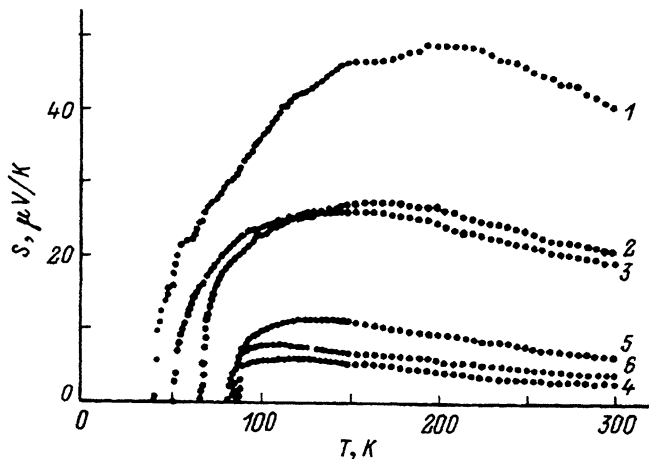


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.5.

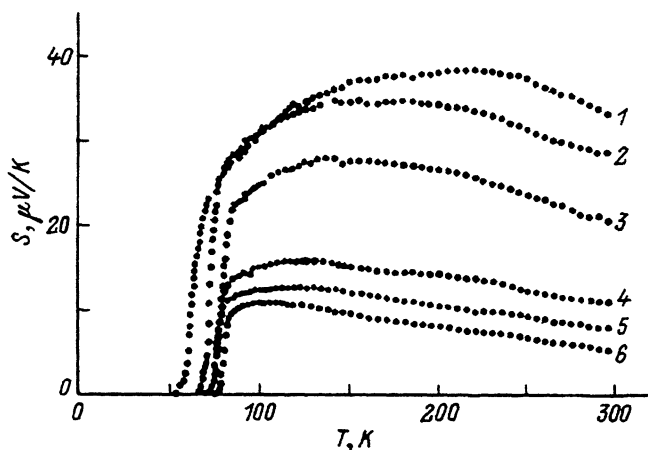


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.15, 5 — 0.2, 6 — 0.25.

порта в случае узкой проводящей зоны [11]. Основными параметрами модели являются степень заполнения зоны электронами (F), полная эффективная ширина проводящей зоны (W_D) и эффективная ширина интервала делокализованных состояний (W_σ). Полученные нами ранее данные свидетельствуют о том, что уменьшение содержания кислорода, а также увеличение содержания неизовалентных примесей (Fe и Co, замещающих Cu [12], или Eu и La, замещающих Ba [13,14]) вызывают расширение проводящей зоны и рост степени ее заполнения электронами. Одновременно падает относительная доля делокализованных состояний, о чем свидетельствует уменьшение отношения W_σ/W_D .

Наши предыдущие исследования показали, что проводящая зона в $YBa_2Cu_3O_y$ является почти симметричной. Однако в рамках симме-

тричной модели трудно добиться хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$ во всей области линейного падения S , характерного для образцов с большим содержанием кальция. С другой стороны, полученные зависимости качественно подобны $S(T)$ для висмутовых ВТСП, которые нам удалось удовлетворительно описать, вводя в модель дополнительное предположение о незначительной асимметрии проводящей зоны [15]. Моделирование этой асимметрии мы осуществляли путем введения смещения по энергии, равного bW_D (где b — параметр асимметрии), между центрами прямоугольников, аппроксимирующих функции плотности состояний и дифференциальной проводимости. При таком подходе, используя формулы из [11], можно по-прежнему получить аналитические выражения для кинетических коэффициентов. В рамках асимметричной модели нам удалось добиться хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$ и определить параметры зонного спектра для исследованных в данной работе образцов. При этом необходимо отметить, что рост x приводит, согласно нашим расчетам, к появлению и последовательному увеличению асимметрии проводящей зоны. Причем зависимость параметра асимметрии b от содержания Са линейна и одинакова для обеих серий в диапазоне $0 < x < 0.3$ ($b \simeq -0.1x$), что позволяет связать этот эффект с влиянием непосредственно кальция. Полученный результат свидетельствует в пользу предположения о том, что кальций вносит дополнительные состояния в верхнюю половину проводящей зоны, что и приводит к ее асимметрии.

На рис. 3, 4 представлены зависимости параметров зонного спектра, рассчитанных в рамках асимметричной модели, от содержания кальция для образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$. Рост x в обеих сериях ведет к уменьшению эффективной ширины зоны, сопровождающемуся увеличением доли делокализованных состояний, и падению степени заполнения зоны электронами. Таким образом, тенденции в изменении как T_c , так и параметров зонного спектра с ростом x в исследованных сериях образцов противоположны тем, которые проявляются при замещениях в катионной подрешетке элементами с большей валентностью и росте дефицита кислорода. В то же время связь между сверхпроводящими свойствами и структурой зонного спектра остается неизменной. Уменьшение ширины зоны и приближение ее заполнения к половинному ведут, согласно нашей модели, к росту значения плотности состояний на уровне Ферми $D(E_F)$, что и может являться основной причиной наблюдаемого увеличения критической температуры. В свою очередь причиной уменьшения ширины зоны и доли локализованных состояний может быть, согласно модели андерсоновской локализации, изменение состояния кислородной подрешетки, которая с ростом содержания Са в исследованных системах становится более упорядоченной. По-видимому, кальций компенсирует воздействие на кислородную подсистему, оказываемое ионами Co^{3+} или La^{3+} . Наличие последних вызывает существенное разупорядочение кислородной подсистемы, поскольку приводит к появлению в решетке как ячеек, обогащенных кислородом (в которых место Cu или Ba занимает Co или La соответственно), так и ячеек, им обедненных. При увеличении содержания кальция его компенсирующее воздействие увеличива-

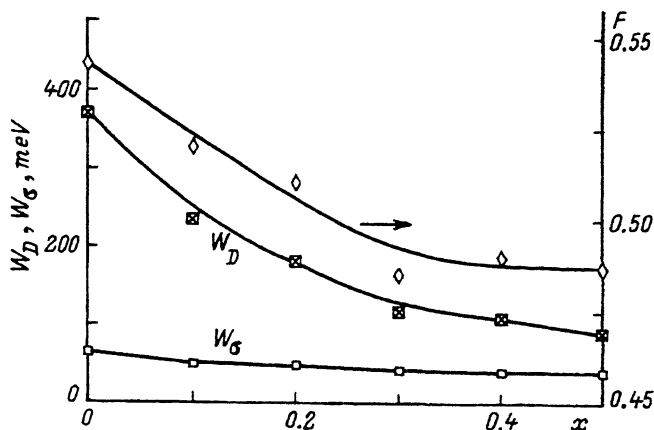


Рис. 3. Зависимости параметров зонного спектра от содержания кальция в образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$.

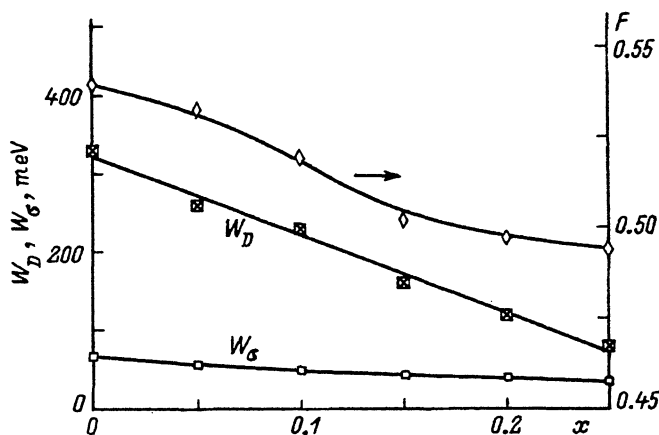


Рис. 4. Зависимости параметров зонного спектра от содержания кальция в образцах $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$.

ется, в результате чего в обеих сериях в образцах с максимальным значением x достигаются наибольшая степень упорядочения кислородной подсистемы и, как следствие этого, оптимальные значения параметров зонного спектра и максимальные величины критической температуры. Несколько меньшие значения последней в исследованных образцах по сравнению с $YBa_2Cu_3O_y$ при $y \approx 7$, как и незначительное отклонение значений F и W от характерных для близких к стехиометрическим составов, объясняются, по-видимому, дополнительным воздействием кальция на структуру зонного спектра и свойства системы носителей заряда, приводящим в том числе и к уменьшению величины $D(E_F)$. Заметим, что об увеличении с ростом x степени упорядочения в решетке помимо приближения кислородного индекса к стехиометрическому значению косвенно свидетельствует и наблюдаемое уменьшение ширины сверхпроводящего перехода (см. таблицу).

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные нами в ходе экспериментального исследования транспортных свойств систем $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.75}Co_{0.25}O_y$, и их анализ на основе модели узкой зоны позволяют сделать следующие выводы.

1) С ростом содержания кальция в исследованных системах уменьшается содержание кислорода, возрастает значение T_c , падает значение коэффициента термоэдс и на его температурных зависимостях появляется участок линейного падения в диапазоне выше температуры максимума на кривой $S(T)$.

2) Увеличение содержания кальция приводит к сужению проводящей зоны, увеличению доли делокализованных состояний и уменьшению степени заполнения зоны электронами, т.е. к приближению значений этих параметров к оптимальным для стехиометрического $YBa_2Cu_3O_y$. Это может являться основной причиной наблюдаемого увеличения критической температуры и подтверждает существование корреляции между параметрами зонного спектра и сверхпроводящими свойствами $YBa_2Cu_3O_y$.

3) Анализ тенденций в изменении параметров зонного спектра и критической температуры в сопоставлении с характером трансформации кислородной подсистемы подтверждает сделанный ранее вывод об определяющем влиянии состояния кислородной подрешетки на зонные параметры и сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_3O_y$.

4) Рост содержания Ca в исследованных образцах приводит к появлению и последовательному увеличению асимметрии проводящей зоны, что может указывать на то, что Ca вносит в нее дополнительные состояния.

Список литературы

- [1] Tarascon J.M., Barboux P., Miceli P.F., Greene L.H., Hull G.W., Eibshutz M., Sunshine S.A. Phys. Rev. **B37**, 13, 7458 (1988).
- [2] Xu Y., Sabatini R.L., Moodenbaugh A.R., Zhu Y., Shyu S.-G., Suenaga M., Dennis K.W., McCallum R.W. Physica C **169**, 2, 205 (1990).
- [3] Zhou X.Y., Zhang Q.R., Zhang H. Phys. Stat. Sol. (a) **119**, 2, K145 (1990).
- [4] Bazuev G.V., Krylov K.R., Ponomarev A.I., Tsidilkovskii V.I., Tsidilkovskii I.M., Charikova T.B. Phys. Stat. Sol. (a) **115**, 1, 267 (1989).
- [5] Liang R., Iton M., Nakamura T. Physica C **157**, 1, 83 (1989).
- [6] Chandrahod M.R., Mulla I.S., Gorwadkar S.M., Sinha A.P.B. Appl. Phys. Lett. **56**, 2, 183 (1990).
- [7] Felner I. Thermochim. Acta. **174**, 41 (1991).
- [8] Zhao Y., He Y., Zhang H., Zuge X., Tang X. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 2263 (1992).
- [9] Zhao Y., Liu H.K., Dou S.X. Physica C **179**, 1/2, 207 (1991).
- [10] Slater P.R., Greaves C. Supercond. Sci. Technol. **5**, 205 (1992).
- [11] Гасумянц В.Э., Казьмин С.А., Кайданов В.И., Смирнов В.И., Байков Ю.М., Степанов Ю.П. СФХТ **4**, 7, 1280 (1991).
- [12] Владимирская Е.В., Гасумянц В.Э. ФТТ **36**, 4, 1002 (1994).
- [13] Gasumyants V.E., Kaidanov V.I., Vladimirskaia E.V. Chin. J. Phys. **31**, 6-II, 999 (1993).
- [14] Gasumyants V.E., Vladimirskaia E.V., Patrino I.B. Proc. of IV World Congress on Supercond. Orlando, Florida (1994), in press.
- [15] Агеев Н.В., Гасумянц В.Е., Кайданов В.И., Казьмин С.А. Физ. и техн. высок. давл. **3**, 1, 9 (1993).