

О возможности внесения кальцием дополнительных состояний в проводящую зону при легировании $YBa_2Cu_3O_y$

© В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев

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

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

(Поступила в Редакцию 13 марта 1998 г.
В окончательной редакции 4 июня 1998 г.)

Измерены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс S , а также значения коэффициента Холла R_H при $T = 300$ К для двух серий керамических образцов системы $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$: при содержании кислорода в исходном образце, близком к стехиометрическому и пониженном путем отжига. Обнаружено, что в первой серии увеличение содержания кальция приводит к падению критической температуры T_c , слабому изменению значения $S(300$ К) и росту значения $R_H(300$ К), в то время как во второй серии величина T_c возрастает, $S(300$ К) падает, а значение $R_H(300$ К) остается практически неизменным. Зависимости $S(T)$ с увеличением уровня легирования приобретают дополнительные особенности, нетипичные для системы $YBa_2Cu_3O_y$ при других типах замещений. На основе анализа полученных данных в рамках феноменологической модели зонного спектра сделан вывод о возможности внесения кальцием дополнительных состояний в проводящую зону. В рамках данного предположения удалось качественно объяснить необычные особенности поведения кинетических коэффициентов и критической температуры в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$.

Влияние неизоэлектронных замещений на различные свойства $YBa_2Cu_3O_y$ широко обсуждается в литературе. Общей особенностью этих замещений является их воздействие на содержание кислорода и его распределение по различным позициям в элементарной ячейке, характер которого определяется в первую очередь соотношением между валентностями замещающего и замещаемого элементов. В большинстве случаев (частичная замена цепочечной меди железом или кобальтом, а также бария различными редкоземельными металлами) увеличение уровня легирования приводит за счет большей валентности примеси к росту кислородного индекса, что сопровождается разупорядочением кислородной подрешетки [1–5]. Особое место в ряду примесей занимает кальций, валентность которого меньше, чем у замещаемого им иттрия. В системе $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ увеличение x сопровождается ростом числа кислородных вакансий, что препятствует росту формальной концентрации носителей заряда и может вызывать даже ее падение, если имеет место перекомпенсация влияния кальция возрастающим кислородным дефицитом [6–8]. При этом критическая температура в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ довольно слабо, но монотонно падает с ростом x [6,7].

Согласно ряду работ, примесь кальция оказывает специфическое воздействие на сверхпроводящие свойства ВТСП-системы Y-123. В [9–11] обнаружено, что несверхпроводящий при $y = 6.0–6.2$ $YBa_2Cu_3O_y$ при замене кальцием 20–25% иттрия становится сверхпроводником с $T_c = 20–44$ К, в [12] показано, что при $y \approx 6.7$ значение T_c в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ увеличивается с ростом x , а авторы [13] сообщают о наличии $T_c = 35$ К в $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_y$. Наконец, кальций восстанавливает сверхпроводимость в Y-123 в случае, если она была пред-

варительно подавлена путем неизоэлектронных замещений в узлах цепочечной меди [14,15] или бария [16].

При исследовании транспортных свойств было обнаружено, что при фиксированном содержании кальция в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ уменьшение y приводит, как и в $YBa_2Cu_3O_y$, к росту значений коэффициентов термоэдс и Холла [17–19], при этом при фиксированном y значение S падает с ростом x [20]. Отметим, что в работах [19,21] показано, что эмпирическая корреляционная зависимость между значением T_c и холловской концентрацией носителей заряда, верная для многих ВТСП-систем [22], не соблюдается в $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ при большом дефиците кислорода.

Все перечисленные факты свидетельствуют о наличии специфического воздействия кальция на свойства системы носителей заряда в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. Однако характер, причины и особенности этого воздействия в перечисленных работах практически не обсуждаются, а выводы зачастую противоречивы. Таким образом, вопрос о механизме воздействия кальция на свойства Y-123, несомненно, требует дальнейшего изучения.

Анализ поведения кинетических коэффициентов в нормальной фазе на основе используемой нами модели электронного транспорта (модель узкой зоны) [23] позволяет выявлять особенности влияния различных примесей на параметры зонного спектра и, сопоставляя эти данные с изменением сверхпроводящих свойств, делать выводы о механизме воздействия примесей. Данный метод был успешно применен нами при исследовании влияния таких замещений, как Fe, Co, Ni, Mn → Cu [24,25], La → Ba [26], Pr → Y [27].

В связи с вышеизложенным целью данной работы являются исследование поведения кинетических коэф-

фициентов в соединении $YBa_2Cu_3O_y$ при легировании кальцием для двух серий образцов с различным содержанием кислорода, анализ полученных результатов на основе модели узкой зоны и выявление характера и механизма влияния кальция на параметры зонного спектра и системы носителей заряда в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$.

1. Исследованные образцы

Объектом исследования являлись две серии керамических образцов состава $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($x = 0-0.2$) с различным содержанием кислорода. Образцы были изготовлены в Институте химии силикатов РАН стандартным методом твердофазного синтеза. Таблетки отжигались на воздухе при температуре $T = 920-950^\circ\text{C}$ с промежуточными перемоллами. Затем образцы медленно охлаждались и на заключительном этапе выдерживались в течение 2 h в проточном кислороде при $T = 450^\circ\text{C}$. Уменьшение содержания кислорода во второй серии достигалось дополнительным отжигом всех образцов данной серии при $T = 450^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 h с последующей закалкой до комнатной температуры. Содержание кислорода определялось методом иодометрического титрования с точностью $\pm 0.01-0.02$. Все полученные образцы были однородными, что подтверждено путем измерения локальных значений коэффициента термоэдс при комнатной температуре в различных точках их поверхностей, и однофазными с точностью 1–2% по данным рентгенофазового анализа. Параметры решетки для образцов первой серии, определенные по данным рентгеноструктурного анализа с точностью ± 0.001 , и значения кислородного индекса до и после дополнительного отжига приведены в табл. 1. Тенденции в их изменении для образцов первой серии аналогичны описанным в литературе [6,13,28]. Отметим, что, хотя в обоих случаях содержание кислорода уменьшается с ростом уровня легирования, в серии с кислородным дефицитом значение y падает заметно быстрее.

На обеих сериях образцов нами проводились измерения температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс в интервале $T = T_c - 300\text{ K}$, а также значений коэффициента Холла при $T = 300\text{ K}$. Методика измерений описана в [24].

2. Влияние кальция на транспортные и сверхпроводящие свойства $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$

Температурные зависимости удельного сопротивления характеризуются особенностями, типичными для ВТСП-материалов. Наклон зависимостей $\rho(T)$ постепенно уменьшается с ростом x , при этом в первой серии увеличение содержания кальция приводит, начиная с $x = 0.15$, к переходу зависимостей $\rho(T)$ к полупроводниковому виду в области низких температур. Определенные на основе резистивных измерений параметры

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для стартовых образцов состава $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ и значения кислородного индекса в обеих исследованных сериях

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Содержание кислорода y	
				Первая серия	Вторая серия
0.000	3.822	3.879	11.694	6.96	6.73
0.025	3.822	3.882	11.691	6.95	6.72
0.050	3.822	3.879	11.689	6.94	6.70
0.075	3.824	3.878	11.690	6.93	6.68
0.100	3.825	3.879	11.690	6.93	6.66
0.150	3.828	3.871	11.693	6.90	6.58
0.200	3.832	3.875	11.697	6.89	6.53

Таблица 2. Результаты электрофизических измерений для образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$

x	T_c^m, K	$\Delta T, \text{K}$	T_c^0, K	$S_{300\text{K}}, \mu\text{V/K}$
1	2	3	4	5
Первая серия				
0.000	92.3	4.7	90.7	-0.63
0.025	91.5	5.4	86.8	-1.48
0.050	88.2	6.0	83.3	-1.18
0.075	86.3	9.0	80.7	-1.20
0.100	83.3	10.0	71.9	-1.14
0.150	79.0	10.3	71.5	-1.29
0.200	78.2	10.9	66.6	-1.24
Вторая серия				
0.000	63.7	5.3	61.1	17.8
0.025	70.8	7.5	67.9	14.0
0.050	72.0	4.0	69.7	12.4
0.075	75.1	6.0	73.1	13.3
0.100	80.0	5.6	77.3	9.4
0.150	80.6	8.0	74.2	9.3
0.200	80.9	7.6	76.6	8.0

сверхпроводящего перехода приведены в табл. 2. Здесь T_c^m и T_c^0 — значения температуры, соответствующие середине сверхпроводящего перехода и падению удельного сопротивления в 1000 раз относительно его величины в нормальной фазе, ΔT — ширина резистивного перехода. В табл. 2 приведены также значения коэффициента термоэдс при комнатной температуре.

Зависимости критической температуры T_c^0 от содержания кальция представлены на рис. 1. Видно, что легирование кальцием оказывает противоположное воздействие на значение критической температуры в сериях образцов с различным составом по кислороду. В то время как для стартовой серии величина T_c монотонно уменьшается с ростом x , в серии с дефицитом кислорода рост содержания кальция приводит к заметному увеличению критической температуры в диапазоне $x = 0-0.1$ (что

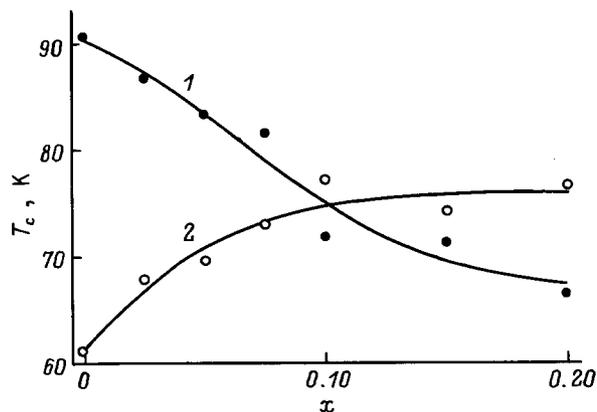


Рис. 1. Зависимость критической температуры от содержания кальция в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. 1 — до отжига, 2 — после отжига.

подтверждает данные работы [13]) и слабой зависимости $T_c(x)$ при дальнейшем увеличении уровня легирования. Такое поведение критической температуры достаточно необычно, особенно если учесть, что во второй серии образцов содержание кислорода с ростом x уменьшается сильнее, чем в первой (табл. 1), что из общих соображений должно приводить к более резкому падению T_c . Этот факт указывает на наличие специфических особенностей влияния кальция на сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_3O_y$. Также отметим, что ширина сверхпроводящего перехода ΔT , последовательно увеличиваясь в первой серии, слабо изменяется во второй (табл. 2).

На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости коэффициента термоэдс. Необходимо отметить следующие их специфические особенности. Для всех образцов серии с высоким содержанием кислорода значения коэффициента термоэдс отрицательны, что является типичным свойством $YBa_2Cu_3O_y$ в случае близких к стехиометрии составов. С ростом x значения S_{300K} изменяются крайне незначительно (см. рис. 2 и табл. 2), а зависимости $S(T)$ демонстрируют типичную особенность поведения коэффициента термоэдс при отклонении от стехиометрии — смещение максимума на кривой $S(T)$ в область более высоких температур.

Отметим, что анализ изменения зарядового баланса в решетке при увеличении содержания кальция показывает, что уменьшение положительного заряда за счет замещения $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$ не полностью компенсируется уменьшением содержания кислорода (см. данные табл. 1), что должно приводить к уменьшению числа свободных электронов (т.е. увеличению концентрации носителей заряда — дырок). Однако ожидаемого при этом падения значения коэффициента термоэдс, как отмечено выше, не происходит. В этом смысле еще более интересны данные, полученные для второй серии образцов. Как и следовало ожидать, увеличение дефицита кислорода привело к общему росту значений коэффициента термоэдс. Однако более сильное уменьшение содержания кислорода с ростом x во второй серии (табл. 1) приводит

к перекомпенсации зарядового воздействия кальция, что должно вызывать в данном случае увеличение числа электронов и соответственно рост значений коэффициента термоэдс. В то же время, согласно нашим данным, в образцах второй серии рост содержания кальция вызывает заметное уменьшение значений S_{300K} (см. рис. 3 и табл. 2). Это несоответствие между изменением зарядового баланса в решетке и значением коэффициента термоэдс для обеих серий образцов является еще одним свидетельством наличия дополнительного и весьма существенного воздействия примеси кальция на свойства $YBa_2Cu_3O_y$.

Кроме того, дополнительное внимание привлекает характер трансформации температурных зависимостей коэффициента термоэдс с ростом содержания кальция во второй серии. С увеличением x на зависимостях $S(T)$ появляется участок линейного падения коэффициента термоэдс при температурах выше температуры максимума на кривой $S(T)$, причем наклон зависимости $S(T)$ последовательно увеличивается. Для более наглядной

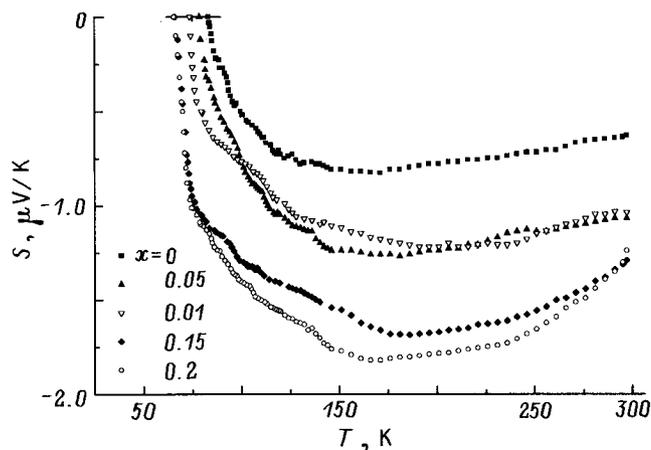


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для первой серии образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$.

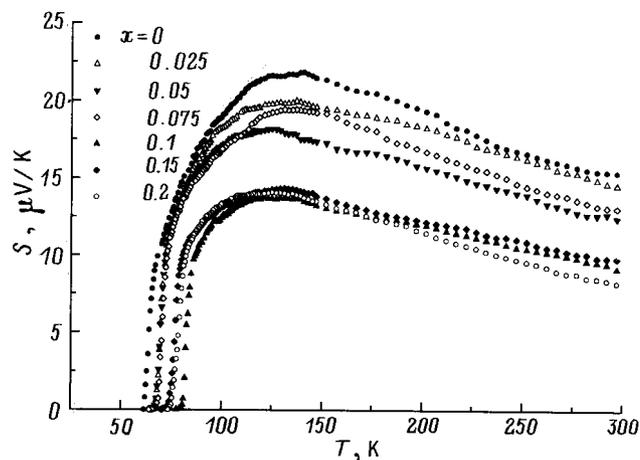


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термоэдс для второй серии образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$.

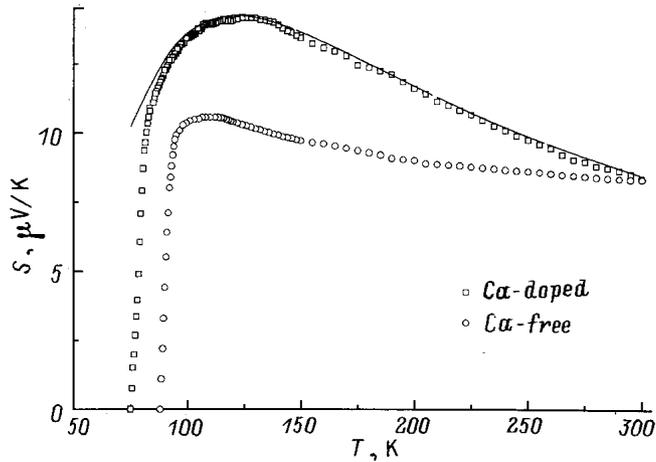


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс для образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.53}$ в сравнении с типичной зависимостью для нелегированного $YBa_2Cu_3O_{6.88}$ (по данным [23]). Сплошной линией показана зависимость, рассчитанная по формулам (2), (3).

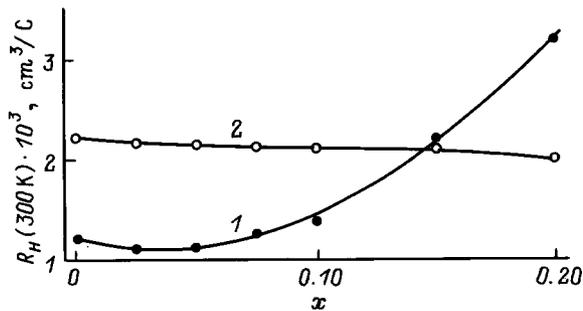


Рис. 5. Зависимости значения коэффициента Холла при $T = 300$ К от содержания кальция в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. 1 — до отжига, 2 — после отжига.

иллюстрации этого факта на рис. 4 приведены две зависимости $S(T)$: для образца, легированного кальцием ($x = 0.2$), и нелегированного $YBa_2Cu_3O_{6.88}$, подобранного из условия равенства значений S_{300K} . Видно, что для $YBa_2Cu_3O_{6.88}$ по мере увеличения температуры наклон зависимости $S(T)$ постепенно уменьшается, и в области $T \approx 300$ К коэффициент термоэдс становится практически температурно-независимым, что характерно для иттриевой системы при малых отклонениях от стехиометрии. В то же время для $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6.53}$ наряду с сохранением максимума на кривой $S(T)$ при $T \approx 125$ К при повышении температуры коэффициент термоэдс линейно падает, наклон зависимости $S(T)$ по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{6.88}$ существенно увеличивается, и перехода к температурно-независимому участку не происходит вплоть до $T = 300$ К.

Таким образом, при легировании $YBa_2Cu_3O_y$ кальцием проявляется целый ряд особенностей в поведении критической температуры и коэффициента термоэдс: уве-

личение значения T_c в образцах с дефицитом кислорода, несоответствие изменений зарядового баланса в решетке и абсолютных значений коэффициента термоэдс в обеих исследованных сериях и необычный характер трансформации зависимостей $S(T)$ по мере увеличения уровня легирования во второй серии. Дополнительно мы провели измерения значений коэффициента Холла R_H при $T = 300$ К, результаты которых приведены на рис. 5. Видно, что величина R_H (300 К) в первой серии резко возрастает с увеличением x , а во второй остается практически неизменной. Этот факт также достаточно необычен, поскольку при других типах отклонений от стехиометрии в $YBa_2Cu_3O_y$ наблюдается соответствие между изменением абсолютных значений коэффициента термоэдс и коэффициента Холла [29,30]. Кроме того, данные для второй серии свидетельствуют об отсутствии корреляции между значениями холловской концентрации носителей заряда и критической температуры, наличие которой используется рядом авторов для объяснения изменения величины T_c при легировании $YBa_2Cu_3O_y$ различными примесями [22,29,31].

Суммируя все отмеченные экспериментальные факты, можно с уверенностью утверждать, что кальций оказывает специфическое воздействие на свойства нормальной фазы и сверхпроводящие параметры $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$, выделяющее его из ряда других легирующих примесей, поскольку ни одно из других неизовалентных замещений в различных катионных подрешетках Y–Ba–Cu–O, равно как и отклонения от кислородной стехиометрии, не приводит к подобным результатам. Логично предположить, что введение кальция в решетку приводит к появлению дополнительных особенностей в структуре зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$ в нормальной фазе, следствием чего и является обнаруженное необычное поведение кинетических коэффициентов. Характер этих особенностей и возможная причина их появления будут обсуждаться далее.

3. Анализ полученных экспериментальных данных

Для анализа экспериментальных результатов нами использовалась феноменологическая модель зонного спектра, основанная на предположении о наличии в зонном спектре ВТСП-материалов узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми. Данная модель подробно описана в работе [23] и успешно использовалась нами ранее при анализе влияния катионных замещений в различных подрешетках на транспортные свойства в нормальной фазе, параметры зонного спектра и сверхпроводящие характеристики ВТСП-системы $YBa_2Cu_3O_y$ [16,24–27].

Модель содержит три основных параметра: степень заполнения зоны электронами F , равную отношению числа электронов к полному числу состояний в зоне, полную эффективную ширину проводящей зоны W_D и

эффективную ширину интервала делокализованных состояний W_σ . При использовании простейшей аппроксимации функций плотности состояний $D(E)$, а также дифференциальной и холловской проводимости можно получить аналитические выражения для температурных зависимостей химического потенциала μ , удельного сопротивления ρ , коэффициентов термоэдс и Холла.

Для определения значений модельных параметров наиболее актуален анализ экспериментальных зависимостей коэффициента термоэдс. Для него расчетные кривые могут быть получены с точностью до абсолютного значения, тогда как для удельного сопротивления и коэффициента Холла только с точностью до постоянного множителя, что дает возможность проводить качественный анализ зависимостей $\rho(T)$ и $R_H(T)$. Таким образом, добиваясь совпадения расчетной и экспериментальной зависимостей $S(T)$, можно определить значения параметров зонного спектра для каждого конкретного образца. Используемые при этом выражения выглядят следующим образом [25]:

$$\mu^* \equiv \mu/k_B T = \ln \frac{\text{sh}(FW_D^*)}{\text{sh}[(1-F)W_D^*]}, \quad (1)$$

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

где μ — химический потенциал, k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, $W_D^* \equiv W_D/2k_B T$, $W_\sigma^* \equiv W_\sigma/2k_B T$.

Использование формул (1), (2) позволило нам ранее добиться хорошего согласия экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$ для образцов системы Y–Ba–Cu–O с различными замещениями [16,24–27]. Однако, как отмечалось выше, для исследованной в данной работе системы зависимости $S(T)$ приобретают дополнительные особенности. Хотя наши предыдущие исследования показали, что проводящая зона в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ является почти симметричной, в рамках симметричной модели добиться хорошего количественного совпадения расчетных зависимостей $S(T)$ с экспериментальными данными для $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ не удается. С другой стороны, полученные зависимости $S(T)$ качественно подобны наблюдаемым в ВТСП висмутовой системы, для которой характерен линейный рост коэффициента термоэдс с понижением температуры [30,32]. Ранее нами был проведен количественный анализ поведения $S(T)$ в образцах на основе висмута и было показано, что они также могут быть описаны в рамках используемой модели при введении дополнительного предположения о слабой асимметрии проводящей зоны [32,33]. Следовательно, с учетом вида экспериментальных зависимостей $S(T)$ для $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ имеются основания предполагать, что легирование кальцием приводит к проявлению в зонном спектре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ особенностей, присущих ВТСП

висмутовой системы, а именно вызывает асимметрию проводящей зоны. По этой причине расчет для $S(T)$ мы проводили в рамках асимметричной модели.

Простейший метод учета асимметрии, подробно описанный в [25], — введение некоторого расстояния (bW_D , где b — параметр асимметрии) между центрами прямоугольников, аппроксимирующих функции плотности состояний и дифференциальной проводимости. В таком случае, формула (2) остается верной, если заменить в ней μ^* , рассчитанное по формуле (1), на

$$(\mu^*)' = \mu^* - bW_D/k_0T. \quad (3)$$

При количественном анализе изменений, происходящих в зонном спектре $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при легировании кальцием, мы использовали данные только для второй серии образцов. Это вызвано тем, что абсолютные значения коэффициента термоэдс для всех образцов первой серии очень малы. В этом случае на вид зависимости $S(T)$ существенное влияние оказывают мелкие особенности строения проводящей зоны, учет которых в рамках используемого приближения затруднен. Это может приводить к увеличению погрешности при расчете значений зонных параметров. По этой причине данные для первой серии образцов мы использовали только для качественного анализа. С другой стороны, во второй серии образцов за счет роста дефицита кислорода абсолютные значения коэффициента термоэдс увеличились, что должно приводить к ослаблению влияния мелких деталей строения зонного спектра на общий вид зависимостей $S(T)$. Это позволяет в данном случае на основе количественного анализа экспериментальных данных получать надежную информацию о значениях параметров зонного спектра и использовать эти результаты при анализе влияния кальция на свойства $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в совокупности с качественными выводами, полученными из данных для первой серии.

В рамках описанного подхода нам удалось достичь хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных зависимостей $S(T)$ для всех образцов второй серии. В качестве примера на рис. 4 сплошной линией показана расчетная зависимость для образца $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.53}$. На основании расчетов по формулам (1)–(3) и сравнения их результатов с экспериментальными данными мы определили значения параметров системы носителей заряда для всех образцов второй серии. На рис. 6 приведены концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами и степени асимметрии проводящей зоны. Видно, что значение F линейно уменьшается с ростом содержания кальция, зависимость параметра асимметрии b также линейна и может быть описана выражением $b \approx -0.1x$. Значения параметра b малы, т.е. степень асимметрии проводящей зоны незначительна. Кроме того, расчеты показали, что полная эффективная ширина зоны W_D для второй серии образцов $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с ростом содержания кальция изменяется незначительно (значение W_D лежит

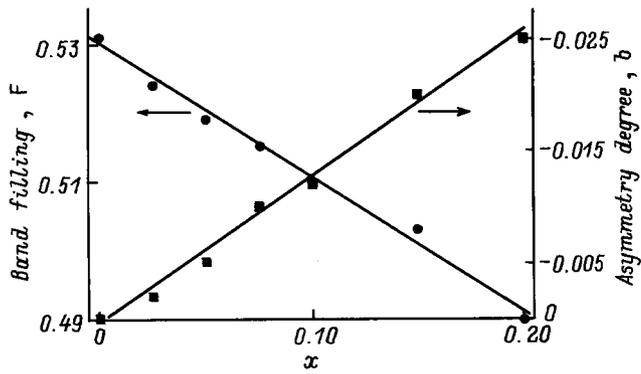


Рис. 6. Зависимости степени заполнения зоны электронами и степени асимметрии зоны от содержания кальция для второй серии образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$.

в пределах 160–190 meV). Отметим, что значение W_σ также слабо изменяется с ростом x , т.е. наши данные не подтверждают предположение авторов работ [7,20] о том, что введение кальция вызывает сильную локализацию носителей заряда.

Линейное возрастание степени асимметрии проводящей зоны с ростом x явно указывает на то, что появление в зонном спектре $YBa_2Cu_3O_y$ дополнительных особенностей вызвано именно увеличением содержания кальция. Наиболее вероятной причиной происходящих изменений в структуре зонного спектра является, по нашему мнению, внесение кальцием дополнительных состояний в проводящую зону. В результате в функции плотности состояний появляется дополнительный пик кальциевых состояний, что и вызывает появление асимметрии проводящей зоны и последовательное увеличение ее степени с ростом уровня легирования.

Предположение о возникновении асимметрии проводящей зоны позволяет объяснить полученные концентрационные зависимости степени заполнения и эффективной ширины проводящей зоны.

Как уже отмечалось, из сопоставления значений кислородного индекса и содержания кальция (табл. 1) становится очевидно, что если в первой серии нарушение зарядового баланса при внесении кальция не полностью компенсируется уменьшением содержания кислорода, то во второй, напротив, имеет место перекомпенсация влияния кальция возрастающим кислородным дефицитом, которая должна приводить к уменьшению концентрации носителей (дырок), т.е. увеличению числа электронов. Это означает, что значения коэффициента термоэдс должны увеличиваться, а степень заполнения зоны электронами, рассчитанная в рамках нашей модели, — возрастать с ростом x . Полученные нами экспериментальные данные (падение значений S_{300K}) и результаты расчетов (уменьшение параметра F) являются дополнительным аргументом в пользу предположения о появлении в зоне дополнительных состояний за счет кальция. Действительно, значение степени заполнения зоны электронами

определяется соотношением $F = n/N$, где n и N — число электронов и состояний в зоне соответственно. Только при условии внесения кальцием дополнительных состояний в зону (т.е. увеличении значения N с ростом x) можно объяснить падение степени заполнения и соответственно уменьшение значения S_{300K} , полученное в эксперименте.

Обнаруженное слабое изменение ширины проводящей зоны также находит объяснение. В принципе при существенном уменьшении содержания кислорода, приводящем к разупорядочению кислородной подрешетки, должна наблюдаться тенденция к расширению проводящей зоны [23,25]. Однако необходимо помнить, что из расчетов мы определяем эффективную ширину зоны, т.е. ширину прямоугольника, аппроксимирующего функцию $D(E)$, а в этом случае слабое изменение величины W_D с ростом содержания кальция может быть результатом комбинации двух эффектов — расширения зоны вследствие разупорядочения кислородной подрешетки и ее эффективного сужения за счет появления дополнительного пика, вызванного состояниями, привнесенными кальцием.

Что касается коэффициента Холла, то расчеты, проведенные в рамках используемой модели для зависимостей $R_H(T)$, показали, что при больших значениях степени заполнения зоны (т.е. в случае второй серии образцов) уменьшение значения F и увеличение степени асимметрии зоны практически компенсируют влияние друг друга на значение коэффициента Холла. В то же время при близком к половинному заполнению зоны (в случае первой серии) влияние асимметрии становится более существенным и приводит к увеличению величины $R_H(300K)$. Отметим, что даже качественный анализ данных по значениям коэффициента Холла для первой серии образцов подтверждает вывод о последовательном росте степени асимметрии проводящей зоны при увеличении уровня легирования. Поскольку для стартового образца первой серии $F < 0.5$, а по данным для второй серии видно, что значение степени заполнения падает с ростом x , очевидно, что условие $F < 0.5$ выполнено для всех образцов первой серии, причем, вероятнее всего, значение F в этой серии также уменьшается с ростом x . Тем не менее коэффициент Холла остается положительным для всех образцов первой серии, что можно объяснить, только предположив, что проводящая зона становится несимметричной.

На основе полученных результатов можно качественно объяснить и противоположные тенденции в изменении критической температуры с ростом уровня легирования в двух сериях образцов, а именно ее падение в первой серии и рост во второй. В первой серии состав стартового образца близок к стехиометрическому; следовательно, заполнение зоны близко к половинному, т.е. уровень Ферми расположен вблизи середины зоны, причем в ее нижней части (судя по отрицательным значениям коэффициента термоэдс). Примесь кальция дает дополнительные состояния в зону, вследствие чего

значение степени заполнения падает и уровень Ферми смещается от максимума функции $D(E)$ в сторону меньших значений энергии. Таким образом, значение функции плотности состояний на уровне Ферми падает, что и вызывает наблюдаемое в этой серии падение величины T_c . Во второй серии, создавая дефицит кислорода в стартовом образце, мы тем самым смещаем уровень Ферми в сторону больших энергий. Легирование кальцием, как и в первом случае, приводит к уменьшению степени заполнения, т.е. уровень Ферми по-прежнему сдвигается в сторону меньших энергий, но в данном случае это соответствует приближению к максимуму функции $D(E)$. В результате значение критической температуры в этой серии увеличивается с ростом содержания примеси. Таким образом, в обоих случаях наблюдается корреляция между изменениями значений $D(E_F)$ и критической температурой.

Таким образом, предположение о внесении кальция при легировании $YBa_2Cu_3O_y$ дополнительных состояний в проводящую зону позволяет объяснить все полученные результаты как по изменению значения критической температуры, так и по особенностям поведения кинетических коэффициентов. Полученные результаты и их анализ в рамках феноменологической модели зонного спектра позволяют сделать следующие выводы.

1) С ростом содержания кальция в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ значение критической температуры уменьшается при составе образцов по кислороду, близком к стехиометрическому, и увеличивается в серии образцов с дефицитом кислорода.

2) Абсолютные значения коэффициента термоэдс слабо изменяются с ростом уровня легирования в образцах с большим содержанием кислорода и последовательно уменьшаются в кислорододефицитных образцах, в то время как значение коэффициента Холла при $T = 300$ К существенно возрастает в первом случае и остается практически неизменным во втором.

3) Легирование кальцием вызывает трансформацию вида зависимостей $S(T)$ для кислорододефицитных образцов, а именно появление протяженного участка линейного роста коэффициента термоэдс при уменьшении температуры, что вызвано специфической модификацией структуры зонного спектра, происходящей под воздействием кальция.

4) Анализ зависимостей $S(T)$ и значений R_H (300 К) для соединения $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ в рамках модели узкой зоны показывает, что легирование кальцием приводит к появлению асимметрии проводящей зоны, степень которой последовательно увеличивается с ростом уровня легирования. Наиболее вероятной причиной возникновения асимметрии является внесение кальцием дополнительных состояний в проводящую зону.

5) Предположение о внесении кальция дополнительных состояний в проводящую зону позволяет объяснить обнаруженную трансформацию транспортных свойств в нормальной фазе и характер изменения значений кри-

тической температуры в соединении $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ при различном составе по кислороду. При этом наблюдается корреляция между значением функции плотности состояний на уровне Ферми и величиной критической температуры.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии силикатов РАН И.Б. Патриной и Н.П. Баранской за синтез образцов для исследований, проведение рентгеновского анализа и определение содержания кислорода.

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. Manthitam, 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. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 6, L1009 (1988).
- [7] Z. Jirak, J. Hejtmanek, E. Pollert, A. Triska, P. Vasek. *Physica* **C156**, 5, 750 (1988).
- [8] M.R. Chandrahod, I.S. Mulla, S.M. Gorwadkar, A.P. Sinha. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2, 183 (1990).
- [9] E.M. McCarron III, M.K. Crawford, J.B. Parise. *J. Sol. Stat. Chem.* **78**, 1, 192 (1989).
- [10] J.B. Parise, E.M. McCarron III. *J. Sol. Stat. Chem.* **83**, 2, 188 (1989).
- [11] 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).
- [12] V.P.S. Awana, S.K. Malik, W.B. Yelon. *Physica* **C261**, 3&4, 272 (1996).
- [13] D.P. Norton, D.H. Lowndes, B.C. Sales, J.D. Budai, B.C. Chakoumakos, H.R. Kercher. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 11, 1537 (1991).
- [14] E. Suard, A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau. *Physica* **C200**, 1&2, 43 (1992).
- [15] R. Suryanarayanan, S. Leelaprute, L. Ouhammou, A. Das. *J. Supercond.* **7**, 1, 77 (1994).
- [16] Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумянц, И.Б. Патрина. *ФТТ* **37**, 7, 1990 (1995).
- [17] B. Fisher, J. Genossar, C.G. Kuper, L. Patlagan, G.M. Reisber, A. Knizhnik. *Phys. Rev.* **B47**, 10, 6054 (1993).
- [18] T. Honma, K. Yamaya. *Physica* **C185-189**, 1245 (1991).
- [19] G. Xiao, N.S. Rebbello. *Physica* **C211**, 3&4, 433 (1993).
- [20] C. Legros-Cledel, J.-F. Marucco, E. Vincent, D. Favrot, B. Poumellec, B. Touzelin, M. Gupta, H. Alloul. *Physica* **C175**, 3&4, 279 (1991).
- [21] Y. Sun, G. Strasser, E. Gornic, W. Seidenbusch, W. Rauch. *Physica* **C206**, 3&4, 291 (1993).

- [22] M.H. Whangbo, C.C. Torardi. *Science* **249**, 4973, 1143 (1990).
- [23] В.Э. Гасумянц, С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, В.И. Смирнов, Ю.М. Байков, Ю.П. Степанов. *СФХТ* **4**, 7, 1280 (1991).
- [24] Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумянц. *ФТТ* **36**, 4, 1002 (1994).
- [25] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaya. *Physica C* **248**, 2&3, 255 (1995).
- [26] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **40**, 1, 17 (1998).
- [27] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. *ФТТ* **39**, 9, 1520 (1997).
- [28] Y. Zhao, Y. He, H. Zhang, X. Zuge, X. Tang. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 9, 2263 (1992).
- [29] N.P. Ong. In: *Physical Properties of High Temperature Superconductors II* / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1990). P. 459.
- [30] A.B. Kaiser, C. Uher. In: *Studies of High Temperature Superconductors* / Ed. A.V. Narlikar. Nova Science, N.Y. (1990). V. 7. P. 353.
- [31] Y. Iye. In: *Physical Properties of High Temperature Superconductors III* / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1992). P. 285.
- [32] А.В. Агеев, В.Э. Гасумянц, В.И. Кайданов. *ФТТ* **37**, 7, 2152 (1995).
- [33] V.E. Gasumyants, N.V. Ageev, E.V. Vladimirskaya, V.I. Smirnov, A.V. Kazanskiy, V.I. Kaydanov. *Phys. Rev.* **B53**, 2, 905 (1996).