

02

Сравнительное исследование коэффициента Нернста–Эттингсгаузена в нормальной фазе в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$

© В.Э. Гасумянц^{1,2}, О.А. Мартынова¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vgas@rphf.spbstu.ru

Поступила в Редакцию 18 марта 2019 г.

В окончательной редакции 1 апреля 2019 г.

Принята к публикации 2 апреля 2019 г.

Представлены результаты сравнительного исследования модификации температурных зависимостей коэффициента Нернста–Эттингсгаузена, Q , в нормальной фазе под действием легирования празеодимом в двух сериях образцов состава $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$. Выявлены и проанализированы особенности зависимостей $Q(T)$ и $Q_{300K}(x)$, проявляющиеся при наличии в решетке $YBa_2Cu_3O_y$ дополнительных ионов кальция. Показано, что на основе модели узкой зоны для обеих исследованных систем удастся полностью описать как зависимости $Q(T)$, так и полученные ранее для тех же образцов температурные зависимости коэффициента термоэдс. На основании количественного анализа экспериментальных данных определены значения подвижности носителей заряда и степени асимметрии закона дисперсии. Показано, что наличие в решетке дополнительных ионов кальция не влияет на изменение асимметрии закона дисперсии с ростом содержания празеодима, но оказывает сильное воздействие на характер изменения значения подвижности. Найденная зависимость подвижности от уровня легирования в двух исследованных системах, а также обнаруженное различие в характере изменения абсолютных значений коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ объясняются на основе анализа механизмов влияния параметров энергетического спектра на подвижность носителей заряда в системе $YBa_2Cu_3O_y$.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, коэффициент Нернста–Эттингсгаузена, коэффициент термоэдс, модель узкой зоны, энергетический спектр, подвижность носителей заряда.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47964.426

1. Введение

Несмотря на то что высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) очень интенсивно изучаются уже более 30 лет и, более того, достигнуты определенные успехи в области их практического использования, многие вопросы, касающиеся физики данных соединений, остаются все еще нерешенными. В первую очередь это, несомненно, относится к механизму, ответственному за возникновение явления сверхпроводимости при столь высоких значениях критической температуры сверхпроводящего перехода, T_c . Однако и многие другие особенности свойств ВТСП-соединений, проявляющиеся в областях как сверхпроводящего, так и нормального состояния, также не нашли общепризнанного объяснения, и установление физических причин их наличия требует проведения дальнейших исследований.

Одним из таких вопросов является выяснение природы нормального состояния или, другими словами, определение параметров, характеризующих как структуру энергетического спектра ВТСП-соединений, так и систему носителей заряда. Данный вопрос имеет не только

самостоятельное, не связанное собственно с явлением высокотемпературной сверхпроводимости, значение, поскольку во всех многочисленных предложенных моделях этого явления, как и в классической теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера, значение T_c оказывается непосредственно связанным с теми или иными параметрами нормального состояния.

Одним из ярких проявлений необычной природы нормального состояния в ВТСП-соединениях являются экспериментально наблюдаемые особенности поведения основных кинетических коэффициентов (см. обзоры [1–5]), температурные зависимости которых в нормальной фазе невозможно объяснить и описать в рамках детально разработанной классической теории электронных явлений переноса. Именно с этим обстоятельством связано то, что в литературе было предложено большое количество моделей, основанных на различных подходах и базовых предположениях, но ставящих одинаковую цель — объяснить особенности электронного транспорта в ВТСП-соединениях различных систем, включая характер изменения температурных зависимостей кинетических коэффициентов под действием отклонений от

стехиометрических составов [2–11]. При этом в рамках количественного анализа наибольшее внимание уделялось коэффициенту термоэдс [4,6–14], реже — коэффициенту Холла [15–18] и крайне редко — совместному анализу поведения этих коэффициентов [19,20]. Что касается еще одного кинетического коэффициента — коэффициента Нернста–Эттингсгаузена (КНЭ), Q — то попытки его анализа ограничивались или проведением оценок с использованием классических выражений для значения этого коэффициента [21], или обсуждением обнаруженного в ряде легированных ВТСП-соединений аномально большого значения КНЭ при температурах выше T_c [22–25], что интерпретируется либо как свидетельство наличия сформированных бозонов или взаимодействия вихревого типа в ВТСП уже в нормальной фазе [2,23,25–28], либо как проявление сверхпроводящих флуктуаций в широком диапазоне температур [29,30]. Отметим, что в последнем случае экспериментальные исследования проводились только в сильно ограниченном диапазоне температур (не более чем 20–30 К выше T_c), данные о КНЭ в нормальной фазе в широком диапазоне температур достаточно малочисленны.

Нами был разработан метод совместного количественного анализа температурных зависимостей коэффициентов термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена [31,32], основанный на модели узкой зоны [4,33], многократно и успешно использовавшейся ранее для интерпретации данных о поведении коэффициента термоэдс в ВТСП-соединениях различных систем [4,33–35]. Было продемонстрировано, что включение в анализ в рамках данной модели КНЭ позволяет не только удовлетворительно описать все особенности температурных зависимостей двух кинетических коэффициентов в рамках единых модельных представлений, но и дает возможность определить значения ряда параметров энергетического спектра и системы носителей заряда для образцов различного состава [5,32,36–38]. Это делает актуальным применение разработанного подхода для анализа экспериментальных данных для тех ВТСП-систем, в которых наблюдаются те или иные особенности в модификации свойств под действием легирования.

Согласно многочисленным данным, примесью, оказывающей нетривиальное воздействие как на сверхпроводящие, так и на нормальные свойства ВТСП иттриевой системы, является кальций [39]. При одновременном двойном легировании кальций ослабляет подавление сверхпроводимости, вызванное другой примесью [40–44], а при одиночном легировании кислорододефицитных образцов системы $YBa_2Cu_3O_y$ [45,46] или дополнительном легировании образцов с фиксированным содержанием первой примеси (лантан в позиции бария, а также кобальт или цинк в позиции меди [47–49]) увеличение содержания кальция приводит к росту значения T_c . Кроме того, температурные и концентрационные зависимости коэффициентов термоэдс и Холла при введении в решетку $YBa_2Cu_3O_y$ кальция приобретают ряд отличительных, по сравнению с другими типами легирования,

особенностей [4,39,46–49]. Следствием перечисленных обстоятельств является то, что характер воздействия различных примесей на нормальные и сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_3O_y$ в случаях одиночного легирования и при наличии дополнительных ионов кальция в решетке является существенно различным [38,39,50,51].

В связи с изложенным выше, целями данной работы было проведение сравнительного экспериментального исследования температурных зависимостей коэффициента Нернста–Эттингсгаузена в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ и количественный анализ полученных результатов на основе модели узкой зоны.

2. Исследованные образцы и методика измерений

Для проведения экспериментальных исследований были использованы керамические образцы систем $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ ($x = 0–0.3$) и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ ($x = 0–0.225$), изготовленные по стандартной твердофазной технологии из высококачественных оксидов и карбонатов входящих в соединения металлов. Синтез проводился в воздушной атмосфере; использовалось три отжига в течение 24 h каждый с последовательным повышением температуры (от 900 до 930°C) и промежуточными перемолами и прессованием. Образцы системы $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ после синтеза были подвергнуты дополнительному отжигу в атмосфере кислорода при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 6 h с целью максимального насыщения кислородом; для системы $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ этот отжиг не проводился для сохранения более высоких значений кинетических коэффициентов, что было необходимо для проведения их более точного количественного анализа в рамках используемой модели энергетического спектра. Согласно данным рентгенофазового анализа и измерений локальных значений коэффициента термоэдс при комнатной температуре в различных точках на поверхности образцов, все они являлись однофазными и однородными.

Для обеих серий образцов ранее были проведены исследования температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента термоэдс [50,51]. Определенные из резистивных измерений значения критической температуры приведены на рис. 1 [50,51], данные о коэффициенте термоэдс будут представлены ниже. Видно, что при наличии ионов кальция в решетке характер воздействия празеодима на значение T_c существенно изменяется — вместо последовательного уменьшения критической температуры во всем диапазоне легирования для системы $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ в случае $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ наблюдается постоянство значений T_c при $x = 0.00–0.175$. Это связано, как было показано в [51,52], с наличием взаимодействия ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку, а также с эффектом пиннинга

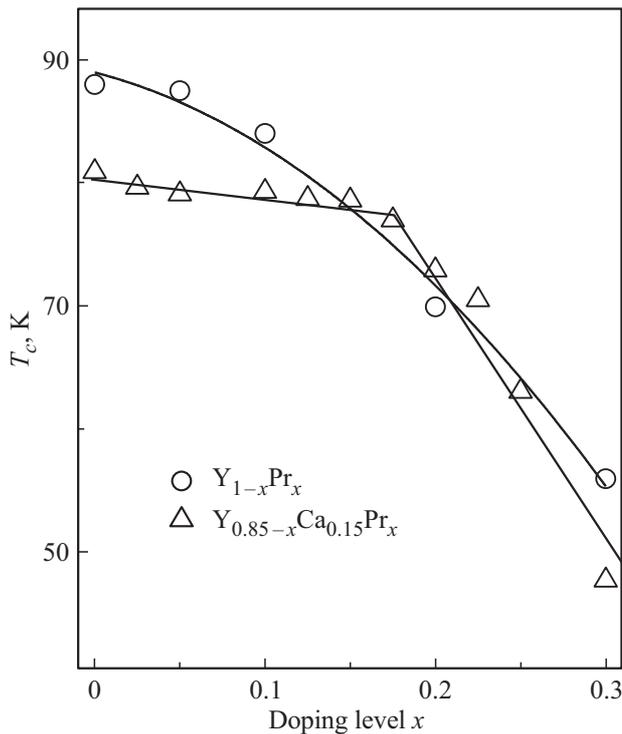


Рис. 1. Зависимости значения критической температуры от содержания празеодима в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$.

уровня Ферми в области дополнительного локального пика функции плотности состояний, сформированного ионами кальция [53]. Эти эффекты также оказывают непосредственное воздействие на поведение коэффициента термоэдс и модификацию энергетического спектра в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ [51], что и явилось одной из причин интереса к исследованию коэффициента Нернста–Эттинггауэна в этой системе.

Для измерения температурных зависимостей коэффициента Нернста–Эттинггауэна использовались образцы в форме параллелепипеда с типичными размерами около 5 mm в направлении приложенного магнитного поля, 1 mm в направлении градиента температуры и 10 mm в направлении снимаемого напряжения. Такая геометрия позволяет существенно увеличить значение снимаемого напряжения и, тем самым, надежно фиксировать малые значения Q , характерные для ВТСП-соединений в нормальной фазе. Типичные значения градиента температуры на образце в ходе измерений составляли около $\nabla T = 100$ K/cm; измерения проводились в постоянном магнитном поле $B = 1.8$ T в диапазоне $T = 77–320$ K. Сигнал эффекта Нернста–Эттинггауэна вычислялся как полуразность напряжений, фиксируемых при двух противоположных направлениях магнитного поля, что позволяло исключить вклад четных по магнитному полю паразитных эффектов. В результате, минимальное надежно фиксируемое значение КНЭ при $T = 300$ K составляло

$5 \cdot 10^{-2}$ nV/(K·T), а погрешность его определения в динамическом режиме (при измерении температурных зависимостей) не превышала 10%. Более подробно использованная конструкция измерительной ячейки и методика измерений описаны в [5,32].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены полученные в [50,51] данные о поведении коэффициента термоэдс для некоторых из образцов, а на рис. 3 — результаты экспериментального исследования температурных зависимостей КНЭ для обеих исследованных серий. В целом, оба кинетических коэффициента характеризуются поведением, типичным для ВТСП-соединений иттриевой системы [2,4,5]. Коэффициент термоэдс демонстрирует максимум при $T > T_c$, положение которого на температурной шкале смещается вверх с увеличением уровня легирования, а затем последовательно уменьшается с ростом температуры. Коэффициент Нернста–Эттинггауэна с ростом темпе-

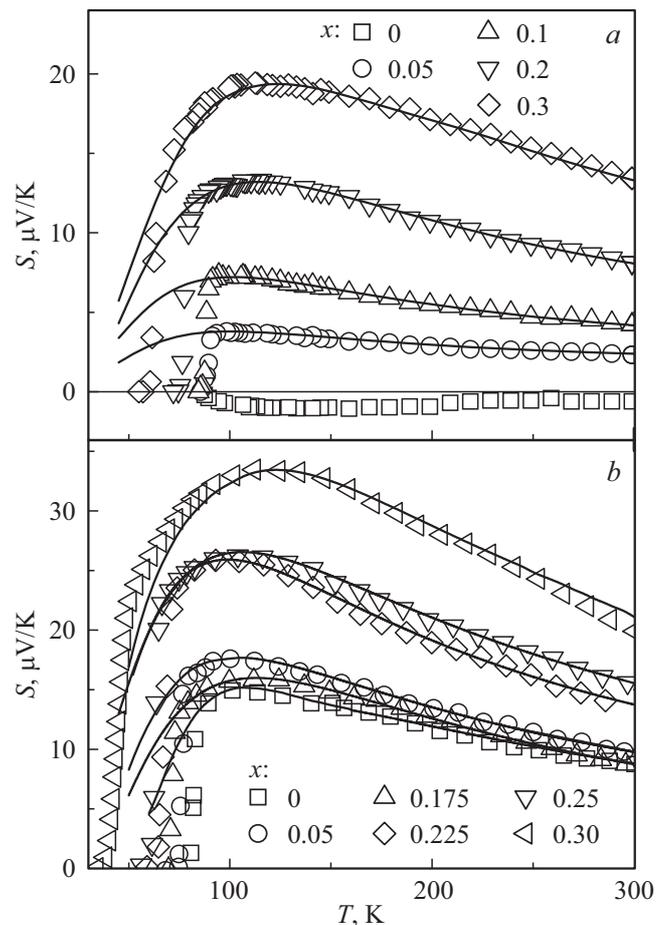


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ (a) и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ (b). Символы — эксперимент, линии — расчет по модели узкой зоны.

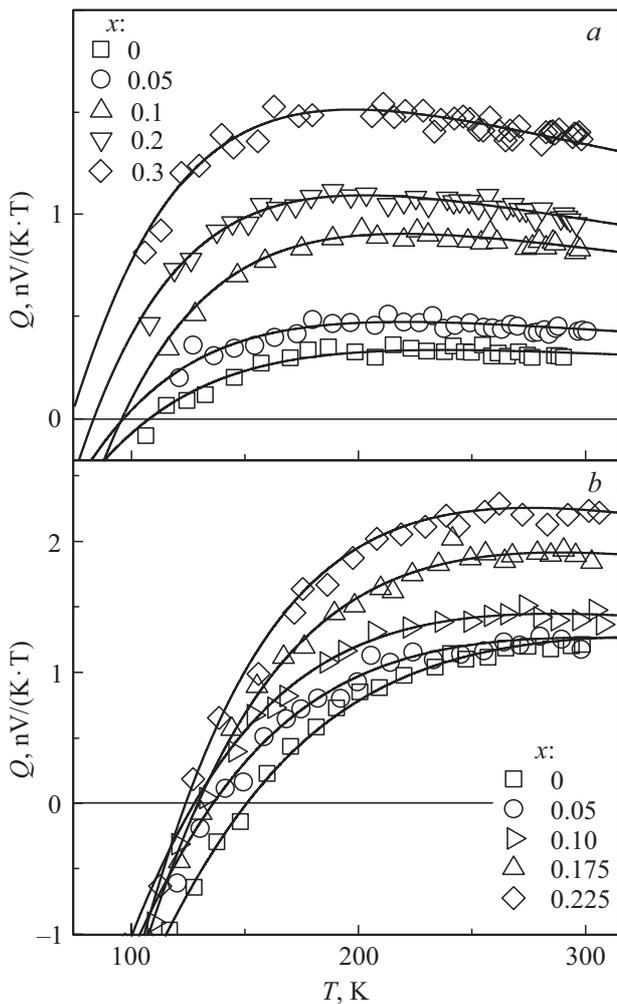


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ (a) и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ (b). Символы — эксперимент, линии — расчет по модели узкой зоны.

ратуры сначала резко возрастает, а затем изменяется незначительно.

Тем не менее, наличие ионов кальция в решетке в образцах системы $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ приводит к появлению ряда дополнительных, по сравнению с системой $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$, особенностей. В случае коэффициента термоэдса наклон зависимостей $S(T)$ при температурах выше максимума в кальций-содержащих образцах существенно выше. При этом с увеличением содержания празеодима он остается неизменным при $x \leq 0.2$, а затем начинает увеличиваться, в отличие от образцов $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$, где он последовательно возрастает с ростом уровня легирования во всем диапазоне содержания празеодима. Эта особенность, согласно [51], является следствием взаимодействия ионов кальция и празеодима, проявляющегося при содержании празеодима, меньшем содержания кальция, и ослабляющего эффект гибридизации состояний иона празеодима с зон-

ными состояниями, который и является причиной увеличения наклона кривых $S(T)$ в $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ [50]. Что касается КНЭ, то дополнительное легирование образцов кальцием приводит к „сдвигу“ зависимостей $Q(T)$ в область более высоких температур. В результате температурный диапазон, в котором наблюдается рост значений КНЭ, существенно расширяется, в области низких температур КНЭ принимает отрицательные значения, а вместо максимума на кривой $Q(T)$, наличие которого характерно для большинства легированных образцов системы $YBa_2Cu_3O_y$ [5], в том числе и для исследованной нами серии $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ (см. рис. 3, a), в области высоких температур наблюдается постоянство значений КНЭ. Отметим, что указанные особенности зависимостей $Q(T)$ в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ наблюдаются во всех кальций-содержащих образцах иттриевых ВТСП [5,38] и связаны, очевидно, с особым характером воздействия примеси кальция на структуру энергетического спектра $YBa_2Cu_3O_y$ [39,42–44,46–49].

На рис. 4 приведены зависимости значений коэффициентов термоэдса, S_{300K} , и Нернста–Эттингсгаузена, Q_{300K} , при $T = 300$ К от содержания празеодима в обеих исследованных сериях образцов. Отметим, что наличие дополнительного дефицита кислорода в образцах системы $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ приводит, как и в случае отсутствия замещающих примесей [4,5], к большему уровню значений S_{300K} и Q_{300K} для этой системы в целом, что, однако, не препятствует сравнению характера влияния легирования празеодимом на изменение

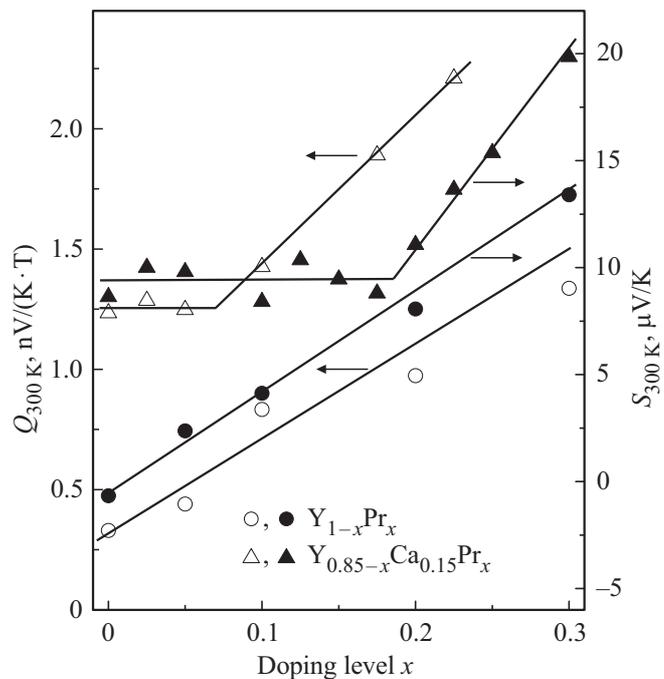


Рис. 4. Зависимости значения коэффициентов термоэдса и Нернста–Эттингсгаузена при $T = 300$ К в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ от содержания празеодима.

кинетических коэффициентов в двух исследованных системах. В образцах системы $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ значения обоих коэффициентов последовательно возрастают по близкому к линейному закону, что является типичным для случая одиночных катионных замещений в системе $YBa_2Cu_3O_y$ [4,5]. Однако при наличии дополнительных ионов кальция в решетке вид зависимостей $S_{300K}(x)$ и $Q_{300K}(x)$ существенно модифицируется — в области малых концентраций празеодима значения S_{300K} и Q_{300K} остаются неизменными (до $x = 0.05$ и $x = 0.2$ соответственно), а при дальнейшем увеличении x обе эти величины возрастают аналогично случаю одиночного легирования $YBa_2Cu_3O_y$ празеодимом. Таким образом, зависимость $S_{300K}(x)$ однозначно коррелирует с характером изменения значения T_c (рис. 1). Постоянство S_{300K} при увеличении уровня легирования в $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ является следствием отмеченного выше эффекта пиннинга уровня Ферми [51,53], поскольку именно его положение, главным образом, определяет значение коэффициента термоэдс в области высоких температур [4,33]. Что касается коэффициента Нернста—Эттингсгаузена, то увеличение его значений в $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ начинается при существенно меньших уровнях легирования. Это указывает на то, что определяющее воздействие на значение этого коэффициента оказывает изменение при легировании других параметров энергетического спектра, что будет обсуждаться ниже при интерпретации результатов количественного анализа зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$.

4. Анализ полученных результатов и обсуждение

Полученные экспериментальные температурные зависимости коэффициентов термоэдс и Нернста—Эттингсгаузена были совместно проанализированы в рамках разработанной нами ранее модели электронного транспорта (модель узкой зоны), детали которой подробно описаны в [5,31,33]. Предварительно отметим, что в случае использования для исследований керамических образцов количественный анализ именно этих коэффициентов оказывается наиболее предпочтительным. В отличие от электропроводности и коэффициента Холла, эффекты термоэдс и Нернста—Эттингсгаузена измеряются в бесштоковом режиме, они возникают за счет приложенного к образцу перепада температуры. Вклад мелкогазмерных дефектов в тепловое сопротивление образца существенно меньше, чем в его электрическое сопротивление. В результате границы зерен в керамических образцах, за счет их высокого сопротивления, могут оказывать существенное влияние на измеряемые значения электропроводности и, хотя и в меньшей степени, коэффициента Холла. В то же время на таких мелкогазмерных дефектах практически не создается перепада температуры, благодаря чему их наличие практически не влияет на измеряемые значения коэффициентов термоэдс и

Нернста—Эттингсгаузена. Это обстоятельство позволяет использовать анализ зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$ для определения параметров системы носителей заряда, характеризующих именно материал исследуемого состава, а не конкретный образец с его дефектной структурой.

Кратко, основное предположение модели узкой зоны заключается в том, что энергетический спектр ВТСП-соединений характеризуется наличием узкой проводящей зоны (или содержит узкий пик плотности состояний), что позволяет при выводе выражений для кинетических коэффициентов использовать простейшую прямоугольную аппроксимацию функций плотности состояний $D(\varepsilon)$, дифференциальной $\sigma(\varepsilon)$ и холловской $\sigma_H(\varepsilon)$ проводимостей. При этом дополнительно необходимо учитывать ряд обстоятельств. Во-первых, высокая степень дефектности, характерная для всех ВТСП-соединений, может приводить к локализации состояний на краях зоны, что учитывается путем меньшей ширины прямоугольника, аппроксимирующего функции $\sigma(\varepsilon)$ и $\sigma_H(\varepsilon)$, по сравнению с прямоугольником, аппроксимирующим функцию $D(\varepsilon)$ [4,33]. Во-вторых, центры первых двух прямоугольников могут быть смещены по шкале энергий относительно центра последнего вследствие асимметрии функции плотности состояний, наличие которой характерно для кальций-содержащих образцов иттриевых ВТСП [39,46]. В-третьих, необходимо учитывать возможное наличие асимметрии закона дисперсии носителей заряда, что приводит к дополнительному смещению прямоугольника, аппроксимирующего функцию $\sigma_H(\varepsilon)$ [5,31]. В результате, в рамках используемых аппроксимаций трех перечисленных выше функций требуется введение четырех модельных параметров: ширины прямоугольника, аппроксимирующего функцию $D(\varepsilon)$, W_D , имеющей смысл полной эффективной ширины проводящей зоны; ширины прямоугольников, аппроксимирующих функции $\sigma(\varepsilon)$ и $\sigma_H(\varepsilon)$, W_σ , имеющей смысл полной эффективной ширины „по проводимости“, при этом отношение $C = W_\sigma/W_D$ характеризует степень локализации зонных состояний; степени асимметрии зоны, b , характеризующей абсолютную величину (bW_D) сдвига центра прямоугольника $\sigma(\varepsilon)$ относительно центра прямоугольника $D(\varepsilon)$; степени асимметрии закона дисперсии, k , характеризующей абсолютную величину (kW_D) сдвига точки смены знака функции холловской проводимости относительно середины проводящей зоны. Дополнительно в модель вводятся еще два параметра: степень заполнения зоны электронами, F , определяемая как отношение числа электронов к числу состояний в зоне [4,31], и усредненная по зоне подвижность носителей заряда, u , определяемая стандартным образом как $u = e\tau/m^*$, где e — заряд электрона, τ — среднее по зоне значение времени релаксации носителей заряда, m^* — среднее значение их эффективной массы [5,33].

Описанный подход позволяет получить аналитические выражения для температурных зависимостей всех основных кинетических коэффициентов. При этом, в отличие

от удельного сопротивления и коэффициента Холла, коэффициенты термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена могут быть вычислены с точностью до абсолютных значений, что позволяет проводить количественное сопоставление экспериментальных данных и расчетных кривых и, достигая их согласия, определять значения перечисленных выше модельных параметров. Полученные выражения для зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$ выглядят следующим образом:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{W_\sigma^*}{\sinh W_\sigma^*} \left[\exp(-\mu^*) + \cosh W_\sigma^* - \frac{(\cosh \mu^* + \cosh W_\sigma^*)}{W_\sigma^*} \ln \frac{\exp(\mu^*) + \exp(W_\sigma^*)}{\exp(\mu^*) + \exp(-W_\sigma^*)} - \mu^* \right] \right\}. \quad (1)$$

$$Q = \frac{1}{eT} u \left(\frac{I_{H_1}}{I_0} - \frac{I_{H_0} I_1}{I_0^2} \right), \quad (2)$$

где

$$I_0 = \int_{-W_\sigma/2+bW_D}^{W_\sigma/2+bW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad I_1 = \int_{-W_\sigma/2+bW_D}^{W_\sigma/2+bW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon d\varepsilon,$$

$$I_{H_0} = \int_{-W_\sigma/2+kW_D}^{W_\sigma/2+kW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \text{sign}(\varepsilon - kW_D) d\varepsilon,$$

$$I_{H_1} = \int_{-W_\sigma/2+kW_D}^{W_\sigma/2+kW_D} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \text{sign}(\varepsilon - kW_D) \varepsilon d\varepsilon,$$

$$\mu^* = \mu/k_B T = \ln \frac{\sinh(FW_D^*)}{\sinh((1-F)W_D^*)} - 2bW_D^*$$

— приведенный электрохимический потенциал, $W_D^* = W_D/k_B T$, $W_\sigma^* = W_\sigma/k_B T$, k_B — постоянная Больцмана, f_0 — функция распределения Ферми–Дирака.

Отметим, что в формулы (1), (2) входит шесть параметров модели, однако только четыре из них используются при расчете зависимостей $S(T)$ и соответственно их значения могут быть определены из анализа экспериментальных данных для коэффициента термоэдс по формуле (1). После этого эти значения должны быть подставлены в формулу (2), что позволяет из анализа температурных зависимостей КНЭ определить значения двух оставшихся модельных параметров. Таким образом, именно совместный анализ экспериментальных данных для двух кинетических коэффициентов позволяет достичь однозначности в определении всех параметров модели.

Расчетные кривые, наилучшим образом соответствующие экспериментальным данным, представлены на рис. 2 и 3. Видно, что используемый нами метод анализа электронного транспорта позволяет хорошо описать всю совокупность экспериментальных данных для обеих

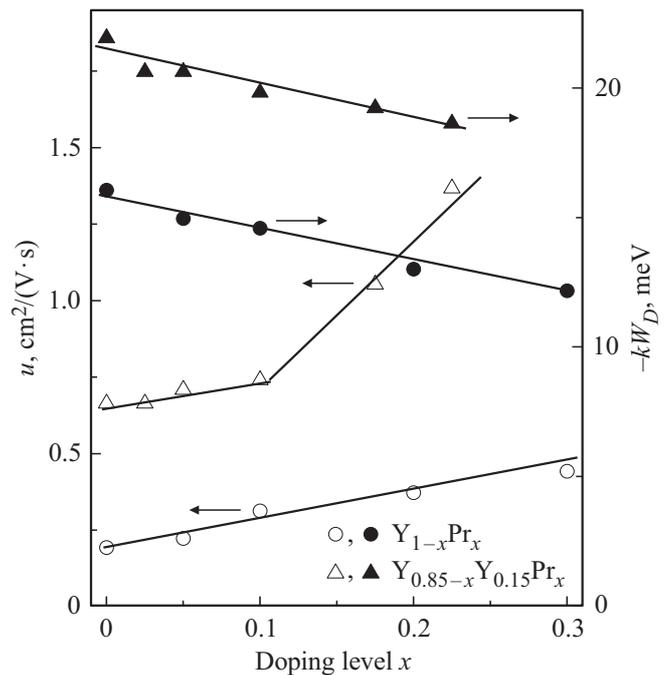


Рис. 5. Влияние содержания празеодима на значение подвижности носителей заряда и величину энергетического сдвига точки смены знака функции холловской проводимости в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$.

исследованных систем. Характер изменения четырех модельных параметров (W_D , W_σ , F , b), определенных из анализа кривых $S(T)$, достаточно подробно описан и проанализирован в [50,51]; результаты для значений подвижности носителей заряда u и величины сдвига точки смены знака функции холловской проводимости kW_D , полученные благодаря включению в совместный с коэффициентом термоэдс анализ данных о поведении коэффициента Нернста–Эттингсгаузена, приведены на рис. 5.

Обсудим сначала данные о влиянии легирования на вид закона дисперсии. Как видно из рис. 5, для всех образцов характерно наличие его незначительной асимметрии (в относительных единицах величина сдвига точки смены знака $\sigma_H(\varepsilon)$ составляет 8–15% от полной ширины зоны W_D). При этом отметим, что эта особенность энергетического спектра в ВТСП иттриевой системы не связана непосредственно с асимметрией функции плотности состояний. Согласно полученным нами ранее данным, в иттриевых ВТСП последняя возникает только в случае легирования кальцием или цинком [39,43,44,46–49], при всех остальных катионных замещениях проводящая зона остается симметричной (параметр используемой нами модели b равен нулю) [4,5], в том числе и во всех образцах исследованной здесь системы $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ [4,50]. В целом большие абсолютные значения величины kW_D , характерные для системы $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$, объясняются характером воздействия примеси кальция, который

в случае одиночного замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Y}$ приводит к росту степени асимметрии закона дисперсии [5,32], а незначительный по величине дополнительный по сравнению с системой $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ дефицит кислорода, имеющийся в образцах этой серии вследствие использованной процедуры их изготовления, не приводит, согласно [5,32], к изменению величины kW_D . Увеличение содержания празеодима в обеих сериях образцов приводит к последовательному уменьшению значений $|kW_D|$. Это обстоятельство является косвенным подтверждением вывода о том, что при замещении $\text{Pr} \rightarrow \text{Y}$ происходит гибридизация состояний иона празеодима и зонных состояний, что, естественно, должно оказывать влияние на строение энергетического спектра и, в частности, на характер закона дисперсии. При этом в обеих исследованных сериях образцов уменьшение значений $|kW_D|$ происходит во всем диапазоне легирования с одинаковой скоростью, то есть наличие взаимодействия ионов кальция и празеодима не сказывается на влиянии последнего на степень асимметрии закона дисперсии, в отличие от других параметров энергетического спектра, изменение которых в $\text{Y}_{0.85-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ характеризуется наличием ряда особенностей по сравнению с системой $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [51].

Подвижность носителей заряда для всех исследованных образцов, как и для других исследованных ранее легированных иттриевых ВТСП-соединений [5,36–38], имеет значения порядка $1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. При этом с увеличением содержания празеодима подвижность линейно растет в случае серии с одиночным легированием и слабо увеличивается при $x \leq 0.1$, а затем начинает сильно возрастать для кальций-содержащих образцов системы $\text{Y}_{0.85-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Отметим, что значения μ , полученные в результате нашего расчета и представленные на рис. 5, представляют собой усредненную по всей зоне истинную подвижность носителей заряда в предположении о узости интервала проводящих состояний, а не часто используемую нернстовскую подвижность, вычисляемую из экспериментальных данных по КНЭ как $Q/(k_B/e)$. Поэтому вид зависимостей $Q_{300\text{K}}(x)$ и $\mu(x)$ заметно отличается (ср. рис. 4 и 5), а найденные значения μ существенно (для некоторых из образцов на порядок) больше, чем соответствующие значения $Q/(k_B/e)$.

Для интерпретации результатов об изменении значений подвижности с ростом уровня легирования необходимо использовать полученные ранее данные об изменении основных модельных параметров в исследованных системах [50,51]. Согласно результатам нашего анализа поведения коэффициента термоэдс в легированных иттриевых ВТСП в рамках модели узкой зоны [4], основной причиной модификации энергетического спектра при введении большинства примесей является механизм андерсоновской локализации состояний [54]. Согласно [54], результатом этого является, во-первых, увеличение ширины проводящей зоны (рост параметра W_D нашей модели) и, во-вторых — увеличение доли локализованных состояний на краях зоны (уменьшение

параметра C нашей модели). Первое должно вызывать уменьшение эффективной массы носителей заряда и приводить, тем самым, к увеличению значения μ , а второе (непосредственно связанное с ростом степени дефектности системы) — увеличение вероятности рассеяния носителей заряда или, иными словами, уменьшение времени релаксации и приводить к уменьшению значения μ . Степень влияния этих противоположных факторов на значение подвижности и определяет характер его изменения при увеличении уровня легирования. Согласно предыдущим результатам анализа коэффициента Нернста–Эттингсгаузена, влияние уменьшения эффективной массы на значение подвижности оказывается более существенным, и большинство катионных замещений в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ приводит к его росту [5,32]. Это полностью объясняет результаты, полученные для системы $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, в которой в исследованном диапазоне легирования ширина проводящей зоны увеличивается примерно в 3 раза (от $W_D = 107 \text{ meV}$ при $x = 0$ до $W_D = 320 \text{ meV}$ при $x = 0.3$ [50,51]), а степень локализации состояний, последовательно увеличиваясь с ростом содержания празеодима, возрастает не столь существенно (значение C уменьшается менее чем в 2 раза).

При наличии дополнительных ионов кальция в решетке (система $\text{Y}_{0.85-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) модификация энергетического спектра с ростом содержания празеодима происходит более сложным образом. Согласно полученным в [51] результатам, на зависимостях $W_D(x)$ и $C(x)$ наблюдается два различных участка. При малом содержании празеодима (пока оно меньше, чем количество введенных ионов кальция) его индивидуальное воздействие на изменение энергетического спектра оказывается подавленным эффектом взаимодействия ионов двух введенных примесей. В результате степень локализации состояний в диапазоне $x = 0–0.15$ возрастает незначительно; значительно слабее, чем в $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, увеличивается и ширина зоны (от $W_D = 120 \text{ meV}$ при $x = 0$ до $W_D = 145 \text{ meV}$ при $x = 0.15$) [51]. Следствием этого является слабый рост значений подвижности в этом диапазоне легирования (см. рис. 5). При дальнейшем росте уровня легирования эффект взаимодействия для дополнительных ионов празеодима уже не реализуется. В результате значения параметра C начинают уменьшаться значительно сильнее (аналогично случаю одиночного легирования в $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$), но, на фоне большого количества уже введенных примесей, еще более сильно возрастает ширина зоны (более чем в 1.6 раза в узком диапазоне содержания празеодима $x = 0.15–0.225$ [51], в аналогичном диапазоне в $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ этот рост происходит менее чем в 1.3 раза [50]). Как следствие, в этой области легирования подвижность в $\text{Y}_{0.85-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ резко возрастает, причем заметно сильнее, чем в $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (см. рис. 5). Таким образом, учет всех особенностей модификации энергетического спектра в

исследованных системах, включая эффект взаимодействия ионов кальция и празеодима, позволяет адекватно объяснить результаты, полученные для значений подвижности носителей заряда.

Дополнительно отметим, что используемая нами для интерпретации экспериментальных данных модель и полученные в рамках анализа зависимостей $S(T)$ и $Q(T)$ результаты позволяют объяснить наблюдаемые различия в виде зависимостей $Q_{300\text{K}}(x)$ и $S_{300\text{K}}(x)$ (см. рис. 4). Действительно, в рамках модели узкой зоны увеличение ширины проводящей зоны при фиксированном положении уровня Ферми практически не оказывает влияния на высокотемпературное значение коэффициента термоэдс [4,33], поэтому постоянство значений $S_{300\text{K}}$ в $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ наблюдается во всем диапазоне легирования, в котором реализуется эффект пиннинга уровня Ферми (до $x = 0.2$ [51]). В то же время, это расширение зоны оказывает существенное влияние на значения подвижности и, соответственно, КНЭ, поэтому рост величины $Q_{300\text{K}}$ в $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ начинается при меньших уровнях легирования.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе проведено сравнительное экспериментальное исследование температурных и концентрационных зависимостей коэффициента Нернста—Эттингсгаузена в легированных празеодимом образцах системы $YBa_2Cu_3O_y$ при отсутствии и наличии дополнительных ионов кальция в решетке, а также количественный анализ экспериментальных результатов в рамках модели узкой зоны совместно с полученными ранее данными для коэффициента термоэдс. Основные результаты и выводы могут быть представлены следующим образом.

1. Наличие ионов кальция в решетке приводит, как и в случае коэффициента термоэдс, к изменению вида температурных зависимостей коэффициента Нернста—Эттингсгаузена в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ по сравнению со случаем одиночного замещения $Pr \rightarrow Y$. Кроме того, существенно изменяется и характер влияния легирования празеодимом на абсолютные значения КНЭ — в системе $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ значение $Q_{300\text{K}}$ линейно возрастает с ростом x , в то время как в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ оно остается неизменным при $x \leq 0.05$, линейно увеличиваясь при дальнейшем росте уровня легирования.

2. Несмотря на качественное сходство характера модификации зависимостей $S_{300\text{K}}(x)$ и $Q_{300\text{K}}(x)$ при переходе от системы $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ к системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$, между ними имеется существенное количественное различие — постоянство значений КНЭ в $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ наблюдается в более узком диапазоне содержания празеодима по

сравнению со значениями коэффициента термоэдс, указывая на то, что определяющее воздействие на два этих кинетических коэффициента оказывают различные особенности строения энергетического спектра.

3. Введение в решетку дополнительных ионов кальция приводит к появлению ряда особенностей в поведении коэффициентов термоэдс и Нернста—Эттингсгаузена в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$. Тем не менее, все экспериментальные температурные зависимости этих коэффициентов в обеих исследованных системах могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели узкой зоны, что позволяет однозначно определить значения подвижности носителей заряда и степени асимметрии закона дисперсии для всех исследованных образцов.

4. Несмотря на наличие существенных особенностей в модификации основных параметров энергетического спектра в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ с ростом уровня легирования, связанных с взаимодействием ионов кальция и празеодима, а также реализацией эффекта пиннинга уровня Ферми, увеличение содержания празеодима в системах $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ приводит к одинаковому изменению степени асимметрии дисперсионной кривой. Таким образом, изменение данного параметра связано с непосредственным воздействием празеодима на структуру энергетического спектра ВТСП системы $YBa_2Cu_3O_y$.

5. Подвижность носителей заряда линейно возрастает с ростом содержания празеодима в системе $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$, а в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$ слабо увеличивается при $x \leq 0.15$, но возрастает существенно сильнее при дальнейшем увеличении уровня легирования. Тем не менее, совместный анализ изменения эффективной ширины проводящей зоны и степени локализации носителей заряда для обеих систем позволяет объяснить выявленную зависимость подвижности от уровня легирования, а также различный вид зависимостей значений $S_{300\text{K}}$ и $Q_{300\text{K}}$ от содержания празеодима в системе $Y_{0.85-x}Pr_xCa_{0.15}Ba_2Cu_3O_y$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.P. Ong. In: Physical Properties of High Temperature Superconductors / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1990). V. II. P. 459–507.
- [2] B. Kaiser, C. Ucher. In: Studies of High Temperature Superconductors / Ed. A.V. Narlikar. Nova Science Publishers, N.Y. (1991). V. 7. P. 353–392.
- [3] Y. Iye. In: Physical Properties of High Temperature Superconductors / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific, Singapore (1992). V. III. P. 285–361.
- [4] V.E. Gasumyants. In: Advances in Condensed Matter and Materials Research // Ed. F. Gerard. Nova Science Publishers, N.Y. (2001). V. 1. P. 135–200.

- [5] V.E. Gasumyants, O.A. Martynova. In: High-Temperature Superconductors: Occurrence, Synthesis and Applications / Ed. M. Miryala, M.R. Koblishka. Nova Science Publishers, N.Y. (2018). P. 95–152.
- [6] В.И. Цидильковский, И.М. Цидильковский. ФММ **65**, 83 (1988).
- [7] J. Genossar, B. Fisher, I.O. Lelong, Y. Ashkenazi, L. Patlagan. Physica C **157**, 320 (1989).
- [8] N. Nagaosa, P.A. Lee. Phys. Rev. Lett. **64**, 2450 (1990).
- [9] L. Forro, J. Lukatela, B. Keszei. Solid State Commun. **73**, 501 (1990).
- [10] S. Ikegawa, T. Wada, T. Yamashita, A. Ichinose, K. Matsuura, K. Kubo, H. Yamauchi, S. Tanaka. Phys. Rev. B **43**, 11508 (1991).
- [11] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, J. Ashkenazi. Phys. Rev. B **43**, 2821 (1991).
- [12] J.L. Cohn, E.F. Skelton, S.A. Wolf, J.Z. Liu. Phys. Rev. B **45**, 13140 (1992).
- [13] Y. Xin, K.W. Wong, C.X. Fan, Z.Z. Sheng, F.T. Chan. Phys. Rev. B **48**, 557 (1993).
- [14] 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).
- [15] D.M. Eagles. Solid State Commun. **69**, 229 (1989).
- [16] V.Z. Kresin, S.A. Wolf. Phys. Rev. B **41**, 4278 (1990).
- [17] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett. **72**, 1734 (1994).
- [18] S.R. Ghorbani, M. Andersson, O. Rapp. Physica C **390**, 160 (2003).
- [19] A.N. Das, J. Konior, D.K. Ray. Physica C **170**, 215 (1990).
- [20] V.V. Moshchalkov. Solid State Commun. **73**, 777 (1990).
- [21] J.A. Clayhold, A.W. Linnen, F. Chen, C.W. Chu. Physica C **235–240**, 1537 (1994).
- [22] Z.A. Xu, N.P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, S. Uchida. Nature **406**, 486 (2000).
- [23] Y. Wang, Z.A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando, N.P. Ong. Phys. Rev. B **64**, 224519 (2001).
- [24] C. Capan, K. Behnia, J. Hinderer, A.G.M. Jansen, W. Lang, C. Marcenat, C. Marin, J. Flouquet. Phys. Rev. Lett. **88**, 056601 (2002).
- [25] Y. Wang, L. Li, N.P. Ong. Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006).
- [26] Y. Wang, N.P. Ong, T. Kakeshita, S. Uchida, D.A. Bonn, R. Liang, W.N. Hardy. Phys. Rev. Lett. **88**, 257003 (2002).
- [27] S. Tan, K. Levin. Phys. Rev. B **69**, 064510 (2004).
- [28] A.S. Alexandrov, V.N. Zavaritsky. Phys. Rev. Lett. **93**, 217002 (2004).
- [29] I. Ussishkin, S.L. Sondhi, D.A. Huse. Phys. Rev. Lett. **89**, 287001 (2002).
- [30] F. Rullier-Albenque, R. Tourbot, H. Alloul, P. Lejay, D. Colson, A. Forget. Phys. Rev. Lett. **96**, 067002 (2006).
- [31] В.Э. Гасумянц, Н.В. Агеев. ФТТ **43**, 1761 (2001).
- [32] В.Э. Гасумянц, Н.В. Агеев, М.В. Елизарова. ФТТ **47**, 196 (2005).
- [33] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. Physica C **248**, 255 (1995).
- [34] V.E. Gasumyants, O.A. Martynova. In: Superconductivity: Theory, Materials and Applications / Ed. V. Rem Romanovskii. Nova Science Publishers, N.Y. (2012). P. 285–326.
- [35] О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. ФТТ **55**, 219 (2013).
- [36] В.Э. Гасумянц, О.А. Мартынова, Р.М. Дубровин. ФТТ **57**, 2293 (2015).
- [37] О.А. Мартынова, V.E. Gasumyants. J. Phys.: Conf. Ser. **769**, 012063 (2016).
- [38] V.E. Gasumyants, O.A. Martynova. Supercond. Sci. Technol. **30**, 095008 (2017).
- [39] V.E. Gasumyants, O.A. Martynova. In: Horizons in World Physics / Ed. A. Reimer. Nova Science Publishers, N.Y. (2017). V. 291. P. 129–216.
- [40] E. Suard, V. Caignaert, A. Maignan, B. Raveau. Physica C **182**, 219 (1991).
- [41] Y. Zhao, Y. He, H. Zhang, X. Zuge, X. Tang. J. Phys.: Condens. Matter **4**, 2263 (1992).
- [42] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrino. Phys. Rev. B **59**, 6550 (1999).
- [43] М.В. Елизарова, В.Э. Гасумянц. ФТТ **41**, 1363 (1999).
- [44] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, I.B. Patrino. Supercond. Sci. Technol. **13**, 1600 (2000).
- [45] V.P.S. Awana, S.K. Malik, W.B. Yelon. Physica C **261**, 271 (1996).
- [46] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, Н.В. Агеев. ФТТ **40**, 2145 (1998).
- [47] Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумянц, И.Б. Патрина. ФТТ **37**, 1990 (1995).
- [48] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, E.V. Vladimirskaia, I.B. Patrino. Physica C **341–348**, 585 (2000).
- [49] О.А. Мартынова, D.V. Potapov, V.E. Gasumyants, E.V. Vladimirskaia. Physica C **471**, 308 (2011).
- [50] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, И.Б. Патрина. ФТТ **39**, 1520 (1997).
- [51] В.Э. Гасумянц, О.А. Мартынова, А.В. Бабичев. ФТТ **53**, 1679 (2011).
- [52] О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. ФТТ **48**, 1157 (2006).
- [53] O.S. Komarova, O.A. Martynova, V.E. Gasumyants. Physica C **495**, 19 (2013).
- [54] P.W. Anderson. Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

Редактор Ю.Э. Кутаев