

На правах рукописи



КОМАРОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА И КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ  
В ВТСП РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

**Научный руководитель:** Гасумянц Виталий Эдуардович, доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Баграев Николай Таймуразович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Серегин Павел Павлович, доктор физико-математических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится 20 ноября 2013 г. в 16-00, на заседании диссертационного совета Д 212.229.05 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29, 2-й учебный корпус, ауд. 265.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « » октября 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.229.05

канд. физ.-мат. наук, доцент



Воробьева

Татьяна Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Интерес к изучению явления сверхпроводимости не угасает в мировом сообществе вот уже более 100 лет. Особенно возрос он после 1986 г. в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости [1] и, в последующие годы, большого числа представителей нового класса соединений – оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Учёными и исследователями всего мира была проделана огромная работа, направленная на подробное изучение этого явления. Главными задачами этих исследований было создание теорий, описывающих механизмы сверхпроводимости в различных материалах, а также получение новых сверхпроводников, демонстрирующих более высокие значения критической температуры сверхпроводящего перехода,  $T_c$ . Причём последнее играло ключевую роль – очевидно, что для эффективного и масштабного применения сверхпроводимости в промышленности и повседневной жизни в целом необходимо довести  $T_c$  до значений, близких к комнатной температуре.

Однако даже сегодня, спустя сто лет после открытия этого явления, наибольшие критические температуры лишь немногим превосходят 160 К [2]. При этом в отличие от классических низкотемпературных сверхпроводников ВТСП-соединения характеризуются рядом особенностей в свойствах нормального состояния (при  $T > T_c$ ), причины наличия которых до сих пор остаются до конца не ясными. В связи с этим, а также для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости и получения материалов с более высокой критической температурой необходима надежная информация о структуре энергетического спектра в данных материалах.

К настоящему времени, несмотря на большое внимание и интерес к изучению строения энергетического спектра ВТСП, не существует его непротиворечивой модели, на основе которой было бы возможно описать всю совокупность свойств нормального состояния, в том числе экспериментальные данные по транспортным свойствам, включая характер модификации кинетических коэффициентов под действием легирования различного типа. При этом очевидно, что в рамках классической теории электронных явлений переноса это сделать невозможно. По этой причине выбор модели, наиболее адекватно описывающей все особенности электронного транспорта в данных материалах, определение на ее основе значений параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе в образцах различного состава и установление характера и механизма связи между ними и наблюдаемым значением  $T_c$  являются важными направлениями исследований в области физики ВТСП-соединений.

Решению перечисленных вопросов и посвящена настоящая диссертационная работа, что свидетельствует об актуальности ее темы.

Работа по теме диссертации была поддержана госконтрактом с Министерством образования науки (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2010-2012 гг.)), грантом Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (2012-2013 годы), а также персональным грантом Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов (2010 г.).

Основные цели диссертационной работы:

1. Сравнительное исследование температурных зависимостей коэффициента термоэдс в различных ВТСП-системах (иттриевой, висмутовой и неодимовой) и их анализ в рамках различных моделей электронного транспорта; выбор наиболее адекватной модели, позволяющей описать всю совокупность экспериментальных данных.

2. Исследование электронных явлений переноса в различных кальций-содержащих образцах иттриевых ВТСП и выявление особенностей воздействия кальция на структуру энергетического спектра и значение критической температуры.

3. Определение положения уровня Ферми в кальций-содержащих образцах иттриевых ВТСП различного состава, выявление характера и физических причин его изменения под действием легирования, а также анализ его влияния на наблюдаемое экспериментально значение критической температуры.

4. Проверка возможности реализации комплексного подхода к анализу электронных явлений переноса в высокотемпературных сверхпроводниках иттриевой системы на основе модельных представлений о структуре энергетического спектра.

Научная новизна диссертационной работы состоит в проведении комплексного исследования электронного транспорта в высокотемпературных сверхпроводниках иттриевой, висмутовой и неодимовой систем. Из результатов работы, в первую очередь, необходимо отметить следующее:

1. Впервые проведен сравнительный анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс для ВТСП иттриевой, висмутовой и неодимовой систем в рамках трех различных моделей электронного транспорта. Для всех исследованных систем выявлены качественно (а для положения уровня Ферми – и количественно) одинаковые изменения с ростом содержания примесей параметров, имеющих одинаковый или сходный физический смысл, что позволило получить надежные данные о характере модификации параметров нормального состояния под действием легирования рассмотренного типа.

2. Показано, что модель узкой зоны наиболее успешно описывает температурные зависимости коэффициента термоэдс в различных ВТСП-системах, что позволяет

эффективно использовать ее для выявления и анализа возможных механизмов модификации энергетического спектра высокотемпературных сверхпроводников при изменении состава образцов.

3. Проведен систематический анализ сверхпроводящих свойств образцов различных кальций-содержащих систем иттриевых ВТСП и обнаружен ряд особенностей в изменении критической температуры под действием легирования. Впервые определено положение уровня Ферми и проанализировано влияние его изменения на наблюдаемое экспериментально значение критической температуры.

4. Проведены экспериментальные исследования поведения четырех основных кинетических коэффициентов (удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста-Эттингсгаузена) в образцах системы  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  при различном содержании кальция.

5. Показано, что модель узкой зоны может быть использована для описания особенностей температурных зависимостей коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста-Эттингсгаузена в иттриевых ВТСП и позволяет на основе их совместного количественного анализа определить значения параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе.

Научная и практическая значимость диссертационной работы состоит в получении новой информации об особенностях строения энергетического спектра ВТСП-соединений различных классов, механизмах его модификации и характере связи между параметрами нормального состояния и значением критической температуры. Эта информация имеет важное значение для понимания причин реализации высокотемпературной сверхпроводимости в оксидных сверхпроводниках и должна учитываться как при построении физической модели этого явления, так и при проведении целенаправленного поиска новых ВТСП-систем.

По результатам работы на защиту выносятся следующие основные положения:

1. Количественный анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс позволяет определять значения основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе в ВТСП различных систем, получать надежные данные об их изменении под действием легирования различного типа и на основе их анализа выявлять возможные механизмы модификации энергетического спектра в высокотемпературных сверхпроводниках.

2. Наличие ионов кальция в решетке  $YBa_2Cu_3O_y$  вызывает появление ряда особенностей в изменении сверхпроводящих свойств данного соединения под действием

легирования, при этом в некоторых случаях увеличение содержания примеси может приводить к локальному росту значений критической температуры.

3. Легирование кальций-содержащих образцов иттриевых ВТСП приводит к изменению положения уровня Ферми, причем в некоторых диапазонах легирования наблюдается эффект его пиннинга в области локального «кальциевого» пика в функции плотности состояний, формирующегося на уровне 2 – 8 мэВ выше середины проводящей зоны.

4. Во всех кальций-содержащих образцах иттриевых ВТСП при учете изменения при легировании основных параметров энергетического спектра и положения уровня Ферми, а также наличия локального пика кальциевых состояний наблюдаемое значение критической температуры определяется значением функции плотности состояний на уровне Ферми.

5. На основе модели узкой зоны возможна реализация комплексного подхода к анализу электронных явлений переноса в высокотемпературных сверхпроводниках иттриевой системы.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, определяется использованием надежных экспериментальных методик, позволяющих проводить измерения с высокой точностью, использованием современных средств анализа экспериментальных данных, самосогласованностью результатов, полученных из анализа поведения различных кинетических коэффициентов. Полученные результаты в целом соответствуют экспериментальным данным, известным для других ВТСП систем.

Апробация работы: основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях: II, III, IV, VI Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (С.-Петербург, 2008, 2009, 2010, 2012), Политехническом симпозиуме «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона» (С.-Петербург, 2009), XXXIX и XL международной научно-практической конференции «Неделя Науки СПбГПУ» (С.-Петербург, 2010, 2011), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Итоги развития системы научно-технического творчества молодежи в 2010 году» (С.-Петербург, 2010), II, III, IV Международной конференции молодых ученых «Физика низких температур» (Харьков, 2011, 2012, 2013), 26 Международной конференции по физике низких температур (Пекин, 2011), IV Международной конференции «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (Москва, 2011), Всероссийской молодежной научной школе «Как превратить научную идею в эффективную заявку на грант» (С.-Петербург, 2012).

По теме диссертации опубликовано 22 работы, из них 6 статей в рецензируемых журналах. Список основных работ автора приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Описанные в диссертации экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором. Вклад автора является определяющим при написании статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 161 страниц, включая 61 рисунок и 11 таблиц. Список литературы включает 90 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, даны сведения об апробации работы, а также о структуре и объеме диссертации.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященной свойствам высокотемпературных сверхпроводников иттриевой, висмутовой и неодимовой систем. Приводятся данные о кристаллическом строении, изменении критической температуры сверхпроводящего перехода в зависимости от уровня и типа легирования и об основных особенностях температурных зависимостей кинетических коэффициентов (удельное сопротивление,  $\rho$ , коэффициенты термоэдс,  $S$ , Холла,  $R_H$ , и Нернста–Эттингсгаузена,  $Q$ ) в данных соединениях. Приведен обзор моделей, наиболее часто используемых в литературе для описания и количественного анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс. Подробно изложены основные положения модели узкой зоны, и описаны выводы, полученные при использовании данной модели для анализа транспортных свойств в образцах  $YBa_2Cu_3O_x$  с варьируемым содержанием кислорода.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, используемые в работе для исследования транспортных свойств ВТСП-материалов (измерения температурных зависимостей удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста–Эттингсгаузена). Описаны технические возможности экспериментальных установок и приведена оценка погрешности получаемых результатов.

Третья глава диссертационной работы посвящена анализу экспериментальных данных по зависимостям  $S(T)$  для иттриевых, висмутовых и неодимовых ВТСП в рамках различных моделей электронного транспорта и сравнению полученных в рамках этих моделей результатов.

Выделены три модели, наиболее часто используемые в литературе не только их авторами, но и другими научными группами: двузонная модель Xin'a [3], двузонная модель с дополнительным линейным слагаемым [4] и модель узкой зоны [5]. Основное положение двузонной модели Xin'a [3] – наличие в энергетическом спектре двух зон с проводимостью металлического и полупроводникового типа, при этом четким физическим смыслом обладают только два модельных параметра: параметр  $A$  определяет концентрацию свободных носителей, а параметр  $\lambda$  – ширину «полупроводниковой» запрещенной зоны. В двузонной модели с дополнительным линейным слагаемым [4] предполагается существование вблизи уровня Ферми,  $E_F$ , узкого резонансного пика функции плотности состояний  $D(E)$  на фоне стандартной широкой зоны. Основные параметры модели:  $(E_0 - E_F)$ , определяющий положение уровня Ферми относительно середины резонансного пика,  $E_0$ ;  $\Gamma$  – ширина области делокализованных состояний внутри резонансного пика функции  $D(E)$ ;  $\alpha$ , описывающий вклад в значение коэффициента термоэдс стандартной металлической зоны. В рамках модели узкой зоны [5] для описания зависимостей  $S(T)$  используется четыре параметра: полная эффективная ширина зоны  $W_D$ , доля делокализованных состояний  $C$ , степень заполнения зоны электронами  $F$  и степень асимметрии зоны  $b$ , при этом из значений этих параметров может быть вычислено положение уровня Ферми.

Для исследования были выбраны образцы различных ВТСП-систем с различными типами замещений –  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ ,  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ ,  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_y$ ,  $Bi_2Sr_{2-x}K_xCaCu_2O_y$ ,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$ . Описаны и проанализированы основные особенности зависимостей  $S(T)$  для всех исследованных систем.

Обнаружено, что для иттриевых и висмутовых ВТСП наилучшее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей  $S(T)$  для образцов различного состава достигается в рамках модели узкой зоны [5]. Модель [3] во всех случаях дает более сильное расхождение расчетных и экспериментальных данных, а модель [4] достаточно хорошо описывает зависимости  $S(T)$  для систем  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  и  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ , дает существенно худшие результаты для системы  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  (особенно для образцов с малыми абсолютными значениями  $S$ ), а для систем  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_y$  и  $Bi_2Sr_{2-x}K_xCaCu_2O_y$  хорошее согласие расчетных и экспериментальных зависимостей достигается только при малом уровне легирования. Для системы  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$  модель [3] хорошо описывает зависимости  $S(T)$  только в диапазоне  $x \leq 0.075$ , а модель [4] – в диапазонах  $x \leq 0.135$  и



$0.165 \leq x \leq 0.22$ , когда абсолютные значения  $S$  достаточно велики. Модель узкой зоны [5] хорошо описывает экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэдс для образцов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  начиная с  $x = 0.06$ .

Таким образом, две модели ([3] и [4]) оказываются только ограниченно применимыми для анализа экспериментальных данных в легированных иттриевых, висмутовых и неодимовых ВТСП, а модель узкой зоны достаточно хорошо описывает зависимости  $S(T)$  во всех исследованных системах. По этой причине именно эта модель и будет использована для анализа электронного транспорта в последующих главах диссертации.

В результате анализа зависимостей  $S(T)$  для образцов различного состава всех исследованных систем были определены значения всех модельных параметров, а также проведен сравнительный анализ их изменения под действием легирования. Показано, что рассмотренные три модели электронного транспорта содержат ряд параметров, имеющих сходный физический смысл. Во-первых, это параметр, значение которого характеризует количество электронов в зоне (или, другими словами, положение уровня Ферми) – это параметры  $A$  в модели [3],  $(E_F - E_0)$  в модели [4] и  $E_F$  в модели [5]. Согласно полученным результатам, для всех исследованных ВТСП различных систем изменение этих параметров с увеличением содержания примесей качественно аналогично. Более того, значения уровня Ферми, определенные в рамках моделей [4] и [5], достаточно хорошо совпадают и количественно, хотя модель узкой зоны во всех случаях дает несколько более сильные их изменения с ростом содержания примесей. На рис. 1 в качестве примера приведены результаты, полученные для систем  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  (А),  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (В) и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  (С).

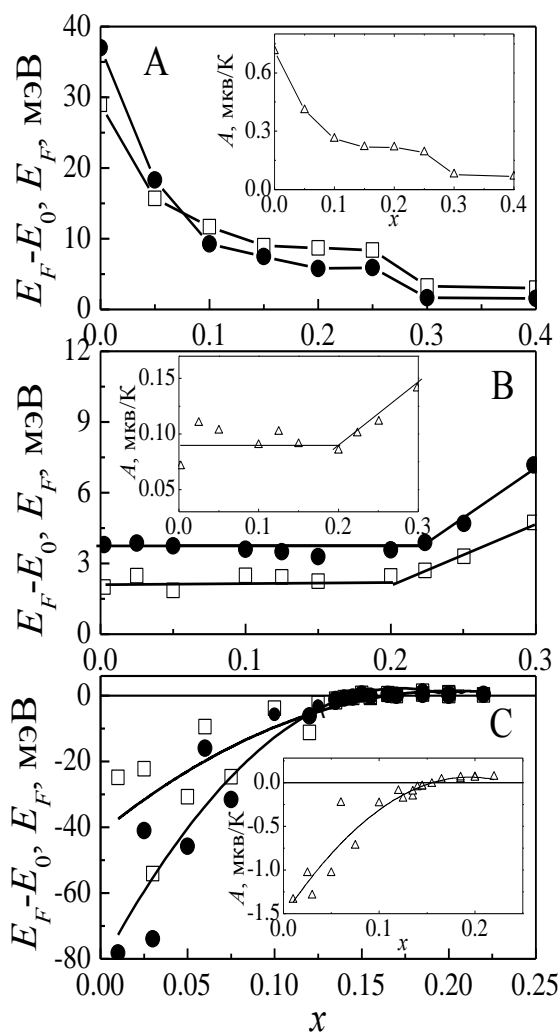


Рис. 1. Изменение параметров различных моделей, характеризующих количество электронов

Кроме того, модели [4] и [5] содержат еще два параметра со сходным физическим смыслом ( $\Gamma$  и  $C$ ), характеризующие долю делокализованных состояний. Для систем  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  изменение параметров  $\Gamma$  и  $C$  с ростом содержания примесей качественно аналогично, а в системах  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  четкой тенденции в изменении этих параметров не обнаружено, но их значение лежат в диапазонах, типичных для ВТСП различных систем.

Выявленное согласие в характере изменения значений параметров различных моделей позволило получить надежную информацию о модификации параметров нормального состояния под действием легирования во всех исследованных системах. Обнаружено, что в системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  увеличение содержания празеодима приводит к линейному росту числа электронов в зоне, ответственной за проводимость, и последовательному увеличению доли локализованных состояний. В системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  введение кальция вызывает уменьшение числа электронов и, одновременно, приводит к делокализации состояний, компенсируя тем самым влияние на эти параметры предварительно введенных ионов лантана. В системе  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  наблюдается два участка на зависимости  $E_F(x)$ , при  $x < 0.2$  введение празеодима не приводит к сильному изменению в положении уровня Ферми, а когда количество ионов празеодима превышает количество введенных ионов кальция, наблюдается рост значений уровня Ферми.

В системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  количество электронов в зоне возрастает, а число делокализованных состояний уменьшается с ростом содержания иттрия. В системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$  введение калия в решетку приводит к увеличению концентрации электронов в зоне и слабому возрастанию числа делокализованных состояний.

В системе  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  в области концентраций  $x \leq 0.15$  уровень Ферми имеет отрицательные значения (т.е. лежит в нижней половине зоны) и резко возрастает с ростом уровня легирования, при  $x \approx 0.15$   $E_F$  становится близким к нулю, дальнейший рост содержания церия приводит к очень слабому его изменению, что качественно совпадает с результатами, полученными ранее в работе [6].

В заключение в этой главе кратко проанализированы физические причины, приводящие к обнаруженному изменению параметров нормального состояния в каждой из исследованных систем.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена обсуждению характера и физических причин изменения положения уровня Ферми под действием различных замещений в кальций-содержащих образцах иттриевых ВТСП, а также анализу влияния его динамики на наблюдаемое экспериментально значение критической температуры. Анализ экспериментальных данных проводится на основе модели узкой зоны [5], поскольку, как было показано в предыдущей главе диссертации, именно она позволяет наиболее успешно описать температурные зависимости коэффициента термоэдс, а все параметры этой модели обладают ясным физическим смыслом. Для исследования были выбраны следующие системы:  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0 - 0.4$ ),  $\text{Y}_{0.85-x}\text{Ca}_{0.15}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0 - 0.3$ ),

$Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$  ( $x = 0 - 0.3$ ),  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  ( $x = 0 - 0.3$ ) и 3 серии  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  ( $x = 0 - 0.25$ ) с различным уровнем содержания кислорода.

В начале главы описаны и проанализированы экспериментальные зависимости  $\rho(T)$  и  $S(T)$ , определены значения критической температуры для всех перечисленных выше систем. Обнаружено, что в системе  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  значения  $T_c$  линейно уменьшаются с ростом уровня легирования, а в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  наблюдается рост критической температуры с увеличением содержания кальция. Для систем  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$  обнаружено постоянство значений критической температуры при малом содержании примесей ( $x < 0.175$  и  $x < 0.2$ , соответственно) с последующим падением ее значений. В системе  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  наблюдается сложная зависимость  $T_c(x)$ , причем в области малых содержаний кальция происходит локальный рост значений критической температуры.

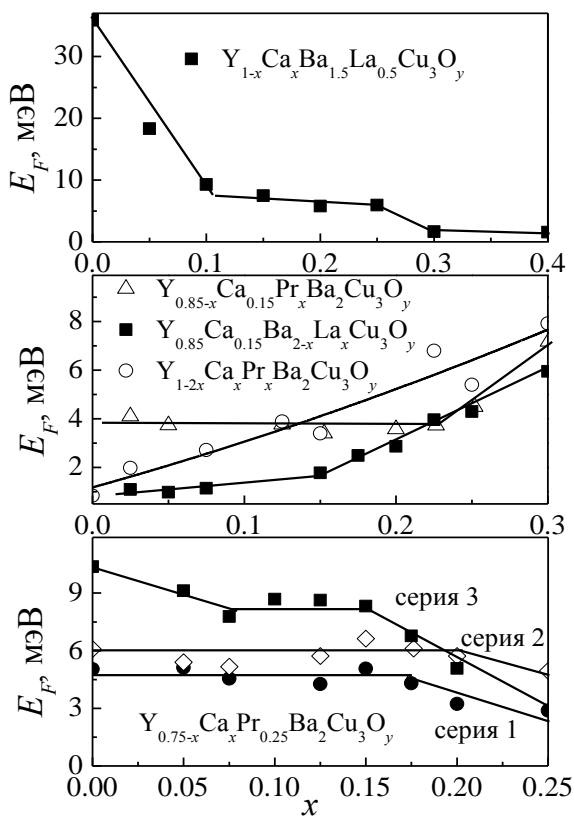


Рис. 2. Изменение  $E_F$  с ростом содержания примесей

Далее проведен анализ экспериментальных данных на основе модели узкой зоны, однозначно определены значения всех модельных параметров, и проанализированы физические причины их изменения под действием легирования. При этом для всех исследованных образцов на основе данных о значениях основных модельных параметров рассчитано положение уровня Ферми по формуле  $E_F = (F - 1/2)W_D - bW_D$ . На рис. 2 приведены полученные значения  $E_F$  в зависимости от содержания примесей для каждой из исследованных систем. Видно, что все зависимости  $E_F(x)$  характеризуются наличием определенных особенностей. В системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  на зависимости  $E_F(x)$  обнаружено три участка: падение в диапазоне  $x = 0 - 0.15$ , далее (до  $x = 0.25$ ) – постоянный участок и затем снова падение. Зависимость  $E_F(x)$  для системы  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  имеет ярко выраженные два участка: при  $x = 0 - 0.225$  значения  $E_F$  практически не изменяются ( $E_F \approx 4$  мэВ), а при  $x > 0.225$  резко возрастают. В системе  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$  также наблюдаются два участка (при  $x < 0.15$  и  $x > 0.15$ ), отличающихся друг от друга разной скоростью возрастания значений  $E_F$  с ростом  $x$ . В системе  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  значение уровня Ферми линейно возрастает от 1 мэВ до 8 мэВ. Для образцов  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$

на зависимостях  $E_F(x)$  отчетливо наблюдается плато при значениях содержания кальция  $x = 0 - 0.175$ ,  $x = 0 - 0.20$  и  $x = 0.075 - 0.15$  для серий 1, 2 и 3 соответственно.

Далее проведен анализ обнаруженного изменения положения уровня Ферми в исследованных системах с учетом предположения о формировании ионами кальция дополнительного пика в энергетическом спектре  $YBa_2Cu_3O_y$  и сопоставление полученных результатов с данными об изменении значений  $T_c$ . Обнаружено, что в системе  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  наличие кальциевого пика оказывает слабое влияние как на вид зависимости  $E_F(x)$ , так и на характер изменения значения критической температуры, поскольку этот пик находится вне диапазона изменения положения  $E_F$ . В системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ , несмотря на наблюдаемый эффект пиннинга уровня Ферми, определяющую роль в увеличении значений критической температуры играет сильное монотонное уменьшение ширины проводящей зоны, приводящее к общему увеличению значения функции  $D(E)$ . В системах  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$  и  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  обнаруженное постоянство значений  $T_c$  в области слабого легирования может быть объяснено только с учетом эффекта пиннинга уровня Ферми в области кальциевого пика. Дальнейшее падение значений критической температуры с ростом содержания примесей объясняется сильным расширением проводящей зоны и смещением уровня Ферми к ее верхнему краю. В системе  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  для объяснения сложной зависимости  $T_c(x)$  необходимо учитывать влияние таких факторов, как модификация энергетического спектра под действием примеси празеодима с учетом взаимодействия его ионов с ионами кальция, возникновение локального пика в функции  $D(E)$  под действием примеси кальция, и, наконец, изменение положения уровня Ферми, включая эффект его пиннинга. В результате во всех случаях наблюдаемое значение критической температуры определяется значением функции плотности состояний на уровне Ферми.

В заключение показано, что по значению уровня Ферми в областях его постоянства или слабого изменения, обнаруженных в исследованных системах, можно определить энергетическое положение локального кальциевого пика в функции плотности состояний. Как видно из рис. 2, этот пик формируется в верхней половине зоны на расстоянии 2 – 8 мэВ от ее середины.

Пятая глава диссертационной работы посвящена комплексному исследованию поведения четырех основных кинетических коэффициентов (удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста–Эттингсгаузена) для системы  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  ( $x = 0 - 0.4$ ).

Были проведены экспериментальное исследование температурных зависимостей этих коэффициентов и их совместный количественный анализ в рамках модели узкой зоны [5, 7].

Обнаружено, что температурные зависимости коэффициентов термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена не типичны для иттриевых ВТСП. На зависимостях  $S(T)$  имеется участок линейного падения коэффициента термоэдс с ростом температуры, причем с увеличением уровня легирования угол наклона кривой  $S(T)$  уменьшается, а максимум на ней сдвигается в область более низких температур. Вид зависимостей  $Q(T)$  качественно изменяется с увеличением содержания кальция, при 20 % уровне легирования значения  $Q$  практически линейно возрастают с ростом температуры, с увеличением  $x$  на кривой  $Q(T)$  появляется максимум, который затем сдвигается в область более низких температур. В отличие от этого, вид температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла является типичным для иттриевых ВТСП различного состава.

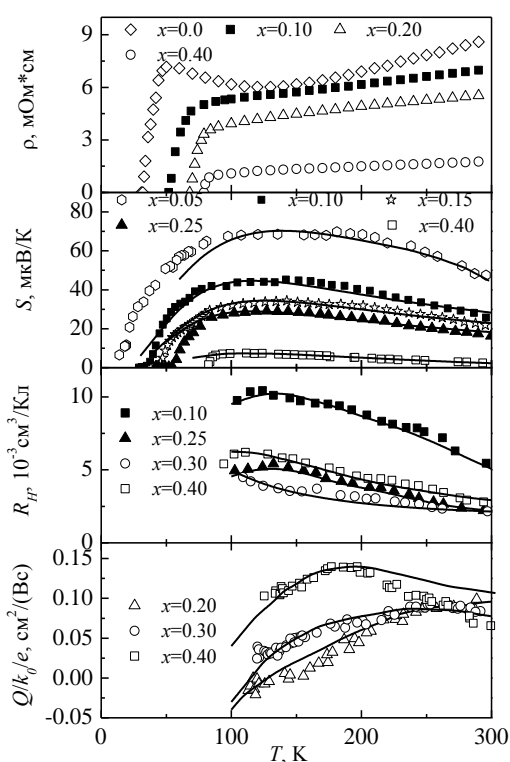


Рис. 3. Температурные зависимости четырех кинетических коэффициентов в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$

(термоэдс, Холла и Нернста-Эттингсгаузена) в рамках единых модельных представлений о структуре энергетического спектра. На рис. 3 совместно с экспериментальными данными (символы) приведены расчетные (линии) температурные зависимости коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста-Эттингсгаузена. Видно, что во всех случаях нам удалось достичь хорошего совпадения экспериментальных и расчетных кривых  $S(T)$ ,  $R_H(T)$ ,  $Q(T)$ .

В заключение проанализированы особенности изменения при легировании двух дополнительных параметров – средней по зоне подвижности носителей заряда и степени асимметрии дисперсионной кривой. Обнаружено, что подвижность имеет очень низкую

Далее описана методика совместной обработки экспериментальных данных для четырех кинетических коэффициентов. Показано, что использование дополнительных данных по коэффициентам Холла и Нернста-Эттингсгаузена позволяет уточнить значения четырех основных модельных параметров ( $W_D$ ,  $W_G$ ,  $F$ ,  $b$ ), определяемых из анализа зависимостей коэффициента термоэдс, а также дополнительно однозначно определить значения степени асимметрии дисперсионной кривой,  $k$ , и средней по зоне подвижность носителей заряда,  $u$ . Данная процедура обработки экспериментальных данных позволяет реализовать идею комплексного подхода к описанию особенностей электронных явлений переноса в ВТСП-соединениях и провести количественный анализ температурных и концентрационных зависимостей одновременно трех кинетических коэффициентов

величину (около  $0.4 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ) и с ростом  $x$  изменяется незначительно, что связано с противоположным влиянием на ее значение двух факторов: происходящим при увеличении содержания кальция сужением зоны и, одновременно, уменьшением степени разупорядочения решетки. Значение параметра  $k$  увеличивается с ростом содержания кальция, причем таким образом, что абсолютная величина энергетического сдвига точки смены знака функции холловской проводимости  $kW_D$  слабо зависит от уровня легирования. На основании сравнения с полученными ранее результатами для других систем иттриевых ВТСП сделан вывод, что абсолютная величина  $kW_D$  является фундаментальным параметром, характеризующим вид закона дисперсии в ВТСП иттриевой системы, и составляет примерно 20 мэВ.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В диссертационной работе проведено комплексное экспериментальное исследование и систематический анализ электронных явлений переноса в нормальной фазе и сверхпроводящих свойств для ВТСП-материалов семейств  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  с различным уровнем и типом легирования. В результате для всех исследованных систем определены параметры энергетического спектра и системы носителей заряда и проанализирован характер их изменения при варьировании состава образцов. На основании систематического анализа свойств кальций-содержащих образцов иттриевого семейства показано, что изменение значения критической температуры под действием легирования определяется особенностями модификации энергетического спектра в нормальной фазе, а также изменением положения уровня Ферми относительно середины проводящей зоны. В соответствие с целями диссертационной работы получены следующие основные результаты:

1. Проведен анализ экспериментальных данных по температурным зависимостям коэффициента термоэдс для образцов различных систем (иттриевой, висмутовой и неодимовой) в рамках трех различных моделей электронного транспорта: двузонной модели  $\chi_{ip}$ 'а, двузонной модели с дополнительным линейным слагаемым и модели узкой зоны. Для всех исследованных систем выявлены качественно (а для положения уровня Ферми – и количественно) одинаковые изменения с ростом содержания примесей значений параметров, имеющих в рассмотренных моделях одинаковый или сходный физический смысл, что позволило получить надежные данные о характере модификации параметров нормального состояния под действием легирования. При этом удастся непротиворечиво объяснить все

особенности в изменении параметров энергетического спектра и системы носителей заряда, наблюдаемые при введении различных примесей.

2. Двухзонная модель Xip'a хорошо описывает зависимости  $S(T)$  только в неодимовой системе и при очень больших абсолютных значениях  $S$ , а во всех остальных случаях она дает заметное расхождение расчетных и экспериментальных кривых. Двухзонная модель с дополнительным линейным по температуре слагаемым удовлетворительно описывает зависимости  $S(T)$  для иттриевых и висмутовых ВТСП только при малом уровне легирования, а для неодимовой системы – при концентрациях церия, отличных от оптимальных. Таким образом, эти две модели только ограниченно применимы для анализа экспериментальных данных в легированных иттриевых, висмутовых и неодимовых ВТСП. Модель узкой зоны наиболее успешно описывает температурные зависимости коэффициента термоэдс в различных ВТСП-системах, при этом все параметры данной модели обладают ясным физическим смыслом, что позволяет использовать ее для выявления и анализа возможных механизмов модификации энергетического спектра под действием легирования в высокотемпературных сверхпроводниках.

3. Проведен систематический анализ сверхпроводящих свойств образцов различных кальций-содержащих систем иттриевых ВТСП и обнаружен ряд особенностей в изменении критической температуры под действием легирования. В системе  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  значение  $T_c$  линейно уменьшается с увеличением содержания примесей, а в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  наблюдается его рост с ростом содержания кальция. В системах  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$  значение  $T_c$  остается постоянным при малом содержании примесей ( $x < 0.175$  и  $x < 0.2$ , соответственно), а затем уменьшается. В системе  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  наблюдается сложная зависимость  $T_c(x)$ , причем в области малых содержаний кальция происходит локальный рост значений критической температуры.

4. На основании анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс в рамках модели узкой зоны определены значения энергии Ферми во всех исследованных кальций-содержащих образцах и показано, что обнаруженные в ряде систем особенности изменения  $E_F$  при легировании связаны с эффектом пиннинга уровня Ферми в области локального пика функции плотности состояний, образованного состояниями кальция. Согласно проведенным оценкам, кальциевый пик формируется на уровне 2 – 8 мэВ выше середины проводящей зоны.

5. Проанализирована степень влияния наличия кальциевого пика в функции плотности состояний на изменение значения  $T_c$  при легировании. В системах  $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$  и  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  роль этого пика незначительна вследствие того, что в первом случае он находится вне диапазона изменения положения  $E_F$ , а во втором

определяющую роль в увеличении значений критической температуры играет сильное уменьшение ширины проводящей зоны, приводящее к общему увеличению значения функции  $D(E)$ . В системах  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_{2-x}La_xCu_3O_y$  и  $Y_{0.85-x}Ca_{0.15}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  обнаруженное постоянство значений  $T_c$  в области слабого легирования может быть объяснено только с учетом эффекта пиннинга уровня Ферми в области кальциевого пика. В системе  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  сложная зависимость  $T_c(x)$  является следствием одновременного действия таких факторов, как модификация энергетического спектра под действием примеси празеодима с учетом взаимодействия его ионов с ионами кальция, возникновение локального пика в функции  $D(E)$  под действием примеси кальция, и, наконец, изменение положения уровня Ферми, включая эффект его пиннинга. В результате во всех случаях значение критической температуры непосредственно определяется значением функции плотности состояний на уровне Ферми.

6. Проведены экспериментальные исследования поведения четырех основных кинетических коэффициентов (удельного сопротивления, коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста-Эттингсгаузена) в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  при различном содержании кальция. Обнаружено, что температурные и концентрационные зависимости всех четырех кинетических коэффициентов характеризуются наличием ряда особенностей по сравнению со случаями большинства катионных замещений в ВТСП иттриевой системы.

7. Показано, что модель узкой зоны может быть использована в качестве универсального метода описания особенностей температурных зависимостей коэффициентов термоэдс, Холла и Нернста-Эттингсгаузена в иттриевых ВТСП и позволяет на основе их совместного количественного анализа определить значения параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе.

8. Определены значения подвижности носителей заряда и степени асимметрии дисперсионной кривой и проанализирован характер и механизм их изменения с ростом содержания кальция в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$ . Обнаружено, что абсолютная величина энергетического сдвига точки смены знака функции холловской проводимости относительно середины проводящей зоны слабо зависит от уровня легирования, а ее значения как в исследованной системе, так и в образцах  $YBa_2Cu_3O_y$  с другими типами замещений примерно одинаковы. Это позволяет сделать вывод, что данная величина является фундаментальным параметром энергетического спектра ВТСП иттриевого семейства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Bednorz, J.G.** Possible high- $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system [Text] / Bednorz J.G., Müller K.A. // Z. Phys. B. – 1986. – Vol. 64. – № 2. – P. 189-193.



2. **Antipov, E.V.** Mercury-based copper mixed-oxide superconductors [Text] / Antipov E.V., Putilin S.N., Kopnin E.M., [et al] // Physica C. – 1994. – Vol. 235-240. – P. 21-24.
3. **Xin, Y.** Thermoelectric power of the thallium-based superconductor  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$  [Text] / Xin Y., Wong K. W., Fan C. X., [et al] // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – P. 557.
4. **Forro, L.** Thermoelectric power of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  single crystals with varying oxygen stoichiometry [Text] / Forro L., Lukatela J., Keszei B. // Solid State Commun. – 1990. – Vol. 73. – P. 501.
5. **Gasumyants, V.E.** Analysis of the electron transport phenomena in HTSC-materials as the method of studying the band spectrum and its transformation under doping by different impurities [Text] / Gasumyants V.E. // In: Advances in Condensed Matter and Materials Research, edited by F.Gerard. – New York.: Nova Science Publishers. – 2001. – Vol. 1. – P. 135-200.
6. **Мартынова, О.А.** Механизм формирования и модификации энергетического спектра в системе  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_y$  под действием легирования церием [Текст] / Мартынова О.А., Гасумянц В.Э. // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – №. 2. – С. 219-226.
7. **Агеев, Н.В.** Анализ особенностей поведения коэффициента Нернста–Эттингсгаузена в проводниках с узкой проводящей зоной и применение его результатов к случаю ВТСП-материалов [Текст] / Агеев Н.В., Гасумянц В.Э. // ФТТ. – 2001. – Т. 43. – № 10. – С. 1761–1771.

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Комарова, О.С.** Модификация кинетических коэффициентов под действием легирования кальцием в системе  $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_y$  [Текст] / Комарова О.С., Мартынова О.А., Агеев Н.В., Гасумянц В.Э. // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия «Физико-математические науки». – 2009. – Вып. 1(73). – С.71-76.
2. **Комарова, О.С.** Влияние легирования кальцием на структуру проводящей зоны и динамику уровня Ферми в системе  $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$  [Текст] / Комарова О.С., Мартынова О.А., Гасумянц В.Э. // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия «Физико-математические науки». – 2009. – Вып. 4(88). – С.66-73.
3. **Комарова, О.С.** Определение параметров нормального состояния в легированных иттриевых ВТСП на основе анализа коэффициента термоэдс в рамках различных моделей электронного транспорта [Текст] / Комарова О.С., Гасумянц В.Э. // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 625-632.
4. **Комарова, О.С.** Модификация параметров энергетического спектра под действием легирования в системе  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  [Текст] / Комарова О. С., Мартынова О.А., Шорохов П.В., Гасумянц В.Э. // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия «Физико-математические науки». – 2011. – Вып. 2(122). – С. 34-41.

5. **Комарова, О.С.** Влияние легирования церием на параметры энергетического спектра в системе  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  [Текст] / Комарова О.С., Мартынова О.А., Гасумянц В.Э. // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия «Физико-математические науки». – 2013. – Вып. 3(177). – С. 18-28.
6. **Komarova, O.S.** Doping-induced variations of the Fermi level in calcium-containing Y-based HTSC and their influence on the critical temperature [Text] / Komarova O.S., Martynova O.A., Gasumyants V. E // Physica C. – 2013. – Vol. 495. – P. 19–24.
7. **Комарова, О.С.** Особенности строения зонного спектра в кальций-содержащих иттриевых ВТСП и их влияние на значение критической температуры [Текст] / Комарова О.С., Мартынова О.А., Бабичев А.В., Гасумянц В.Э. // XXXIX международная научно-практическая конференция «Неделя науки СПбГПУ»: материалы докладов. – СПб.: Изд. Политехн. ун-та, 2011. – С. 118-121.
8. **Komarova, O.S.** Modification of the normal-state band spectrum and critical temperature in Co-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$  [Text] / Komarova O.S., Martynova O.A., Gasumyants V.E. // Int. Conf. for Young Scientists "Low Temperature Physics". Conference programme and Abstract book, Kharkov, 2011. – P. 44.
9. **Gasumyanst, V.** The Fermi level variation in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  doped by Ca and Pr and its influence on the critical temperature [Text] / Gasumyanst. V., Martynova O., Komarova O., Babichev A. // The 26<sup>th</sup> Int. Conf. on Low Temperature Physics. Conference book, Beijing, 2011. – P. 290-291.
10. **Комарова, О.С.** Анализ коэффициента Нернста-Эттинсгаузена в легированных иттриевых ВТСП [Текст] / Комарова О.С., Мартынова О.А., Агеев Н.В., Гасумянц В.Э. // Четвертая международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Звенигород, Москва, ФИАН, 2011. – С. 144-146.
11. **Komarova, O.S.** Fermi level dynamics in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$  system [Text] / Komarova O.S., Martynova O.A., Gasumyants V.E. // 3rd International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", Abstracts, Kharkiv, 2012. – P.61.
12. **Комарова, О.С.** Динамика уровня Ферми в кальций-содержащих иттриевых ВТСП [Текст] / Комарова О.С., Мартынова О.А., Гасумянц В.Э. // Материалы шестого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». – СПб.: Изд. Политехн. ун-та, 2012. – С. 154-156.
13. **Дубровин, Р.М.** Анализ коэффициентов Зеебека и Нернста-Эттингсгаузена в системе  $\text{Y}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [Текст] / Дубровин Р.М., Комарова О.С., Мартынова О.А., Гасумянц В.Э. // Материалы шестого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». – СПб.: Изд. Политехн. ун-та, 2012. – С. 156-158.