

# Особенности поведения и анализ коэффициента термоэдс в системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ в области высоких температур

В.Э. Гасумянц, М.В. Балинт, С.А. Локоть

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251, Россия

Л.П. Мезенцева

Институт химии силикатов РАН, 199155 Санкт-Петербург, Россия

Работа посвящена исследованию температурных зависимостей коэффициента термоэдс в системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  в широком температурном диапазоне ( $T=T_c \pm 1000\text{K}$ ) и их анализу в рамках феноменологической модели электронного транспорта с целью определения характера и механизма влияния празеодима на параметры зонного спектра и системы носителей заряда.

Исследования транспортных свойств (в частности, коэффициента термоэдс,  $S$ ) и модификации температурных зависимостей кинетических коэффициентов под действием легирования интенсивно используются при изучении природы и свойств нормального состояния в ВТСП-материалах. Однако, в большинстве работ обсуждаются данные, полученные в диапазоне  $T_c \leq T \leq 300\text{K}$ . В данной работе зависимости  $S(T)$  для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) были измерены в широком температурном диапазоне (до  $1000\text{K}$ ), что позволило получить более детальную информацию для последующего анализа свойств системы носителей заряда в нормальной фазе.

Образцы были изготовлены стандартным методом твердофазного синтеза с заключительным отжигом в атмосфере аргона. Измерения зависимостей  $S(T)$  проводились в воздушной атмосфере.

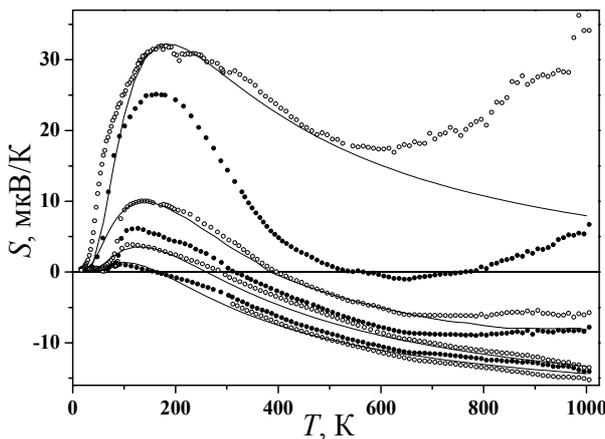


Рис. 1. Зависимости  $S(T)$  для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ . Значение  $x$  возрастает с ростом значения  $S$ .

Экспериментальные зависимости  $S(T)$  показаны символами на рис. 1. Как и во всех беспечочных ВТСП [1] их отличительной чертой для слаболегированных образцов ( $x < 0.2$ ) является близкое к линейному падение с ростом температуры в области

$T=T_c \pm (500-700\text{K})$ . Увеличение уровня легирования приводит к существенной трансформации кривых  $S(T)$ . При  $x > 0.2$  их линейность в низкотемпературной области постепенно пропадает, и зависимость становится такой же, как и для сильнолегированных образцов иттриевой системы [1]. Рост  $x$  также приводит к последовательному смещению максимума на кривой  $S(T)$  в область более высоких температур, что является характерной особенностью поведения коэффициента термоэдс для всех легированных ВТСП-систем. Это наглядно демонстрирует, что основные особенности строения зонного спектра, приводящие к наблюдаемому виду зависимости  $S(T)$ , являются одинаковыми как для висмутовой, так и для иттриевой ВТСП-систем. Специфика вида зависимостей  $S(T)$  при малых концентрациях легирующей примеси связана с мелкими деталями строения зонного спектра, наличие которых характерно для висмутовых ВТСП [2].

При малых уровнях легирования значения  $S$  при  $T > 650\text{K}$  незначительно уменьшаются с ростом температуры, у образцов  $x=0.2$  и  $0.3$  они остаются неизменными, а дальнейшее увеличение  $x$  приводит ко все более сильному их росту. Отметим, что в для исследованного нами ранее замещения  $\text{Nd} \rightarrow \text{Ca}$  подобного изменения характера зависимостей  $S(T)$  в области высоких температур не происходит [3], то есть обнаруженная особенность является характерной именно для влияния примеси празеодима.

Наиболее вероятной причиной такого поведения являются вызванные введением празеодима структурные изменения в кислородной подсистеме, приводящие к изменению силы связи между катионной и анионной подрешетками. В результате при сильном нагреве в процессе измерений в сильнолегированных образцах происходит уменьшение содержания кислорода, что и вызывает трансформацию зависимостей  $S(T)$  при высоких температурах.

Полученные кривые  $S(T)$  были проанализированы в рамках модели узкой зоны [2], позволяющей определить значения четырех модельных параметров – степени заполнения зоны электронами  $F$ , эффективной ширины проводящей зоны  $W_D$ , эффективной ширины интервала делокализованных состояний  $W_\sigma$  и степени асимметрии зоны  $b$ . Расчетные зависимости  $S(T)$  для некоторых образцов показаны на рис. 1 сплошными линиями.

Для слаболегированных образцов экспериментальные и расчетные кривые  $S(T)$  практически сов-

падают во всем интервале температур. С увеличением концентрации празеодима в области высоких температур (при  $T > 600\text{K}$ ) наблюдается все большее их расхождение. Это связано с отмеченным выше эффектом изменения состава образцов по кислороду, что не позволяет использовать при анализе данные для этого температурного интервала. Для области постоянства состава [ $T = T_c \pm (500-600\text{K})$ ] нам удалось достичь хорошего согласия для всех образцов. Отметим, что расширение температурного диапазона измерений и анализа данных позволило достичь однозначности в определении значений всех четырех модельных параметров, представленных в табл. 1.

Таблица 1. Параметры зонного спектра

| $x$  | $F$    | $W_D$ , мэВ | $W_\sigma$ , мэВ | $b$    |
|------|--------|-------------|------------------|--------|
| 0.00 | 0.4406 | 80          | 35.9             | -0.068 |
| 0.05 | 0.4417 | 100         | 44.4             | -0.062 |
| 0.10 | 0.4429 | 120         | 52.7             | -0.061 |
| 0.15 | 0.4392 | 120         | 52.7             | -0.070 |
| 0.20 | 0.4443 | 113         | 49.7             | -0.070 |
| 0.30 | 0.4498 | 128         | 48.4             | -0.069 |
| 0.40 | 0.4623 | 145         | 51.0             | -0.072 |
| 0.50 | 0.4872 | 185         | 63.3             | -0.070 |

В области слабого легирования (до  $x=0.2$ ) рост  $x$  в системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  не приводит к существенному изменению как степени заполнения зоны, так и ее энергетических размеров. Отметим, что доля делокализованных состояний (характеризующаяся значением параметра  $C \equiv W_\sigma/W_D$ ) для этой области также остается неизменной ( $C \approx 0.44$ ). Это свидетельствует о том, что при малых концентрациях празеодима происходит практически полная компенсация его зарядового влияния за счет изменения содержания кислорода в образцах в процессе их синтеза. Так как празеодим обладает более высокой валентностью, чем замещаемый им кальций, увеличение  $x$  приводит к росту значения кислородного индекса  $y$  (то есть увеличению дополнительного отрицательного заряда), в результате чего зарядовый баланс в решетке остается неизменным. Эта компенсация и приводит к тому, что в области слабого легирования состояние системы носителей заряда изменяется незначительно. Косвенным подтверждением реализации эффекта зарядовой компенсации является обнаруженное слабое изменение параметров элементарной ячейки при  $x < 0.3$ . Слабое изменение значения  $T_c$  в этой области легирования также коррелирует с полученными данными. Таким образом, изменение свойств системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  при  $x=0 \div 0.2$  определяется реализацией эффекта полной зарядовой компенсации.

В области сильного легирования ( $x=0.3 \div 0.5$ ) степень влияния празеодима увеличивается. Рост  $x$  в этом случае приводит к заметному увеличению  $F$ , а также расширению зоны, вызванному, в основном, увеличением доли локализованных состояний (значение параметра  $C$  последовательно уменьшается). Рост  $F$  свидетельствует о том, что при больших  $x$  дополнительного кислорода, поступающего в решетку при синтезе, оказывается недостаточно для полной зарядовой компенсации воздействия примеси, что и вызывает увеличение концентрации свободных электронов. Отметим, что аналогичный характер

зависимости параметров  $F$ ,  $W_D$  и  $C$  от содержания примеси наблюдался и ранее, как для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $M=Y, \text{Nd}$ ) [2,3], так и для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с различными отклонениями от стехиометрии [3]. Это связывалось с реализацией механизма андерсоновской локализации состояний, вызванной разупорядочением решетки. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что этот механизм реализуется и в системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ , но только при значительных содержаниях празеодима. Этот вывод подтверждается и характером изменения параметров элементарной ячейки при  $x > 0.2$ , а происходящее при этом сильное изменение параметров зонного спектра коррелирует, как и в других легированных ВТСП-системах, с сильным подавлением сверхпроводящих свойств.

Отметим, что наличие области компенсации влияния празеодима приводит к существенно более слабому, по сравнению с образцами семейств  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $M=Y, \text{Nd}$ ), увеличению полной эффективной ширины проводящей зоны. В результате, при максимальном уровне легирования ( $x=0.5$ ) значение  $W_D$  для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  составляет  $\approx 200$  мэВ, в то время как для других редкоземельных примесей в позиции кальция  $W_D \approx 400$  мэВ [2].

В заключение, обсудим характер влияния празеодима на степень асимметрии проводящей зоны. Как видно из табл. 1, значение параметра асимметрии  $b$  составляет  $\approx 6 \div 7\%$  для всех исследованных образцов. Однако, более информативным с точки зрения модификации зонного спектра является абсолютное значение асимметрии проводящей зоны  $bW_D$ , которое в целом последовательно возрастает с ростом  $x$  по близкому к линейному закону. Этот факт свидетельствует о наличии специфического влияния примеси празеодима, поскольку в системах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $M=Y, \text{Nd}$ ) значение  $bW_D$  оставалось практически неизменным с ростом  $x$  [2]. Таким образом, введение празеодима в решетку  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  приводит к дополнительной модификации зонного спектра (как и в случае  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [2]) что, возможно, также связано с эффектом гибридизации состояний.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-02-16841-а), Министерства образования РФ (грант Е02-3.4-120) и Правительства Санкт-Петербурга (грант М04-2.4Д-426).

1. A. B. Kaiser, C. Ucher. In: *Studies of High Temp. Supercond.* / ed. by A. V. Narlikar, Nova Science Publ., New York (1991). Vol. 7, p.353.

2. V. E. Gasumyants. In: *Advances in Cond. Mat. and Material Research* / ed. by F. Gerard, Nova Science Publ., New York (2001), Vol. 1, p.135.

3. V. E. Gasumyants et al., Phys. Rev. B 53, 905 (1996).