

## Об особенностях строения и трансформации зонного спектра ртутных ВТСП

© М.В. Елизарова, А.О. Лукин, В.Э. Гасумянц

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

E-mail: marina@twonet.stu.neva.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2000 г.)

Работа посвящена систематическому анализу температурных зависимостей коэффициента термоэдс  $S(T)$  образцов различных фаз семейства  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) при различной степени легирования в рамках феноменологической модели узкой зоны. Для оптимально легированных (optimally-doped) образцов представлены количественные оценки основных параметров зоны, ответственной за проводимость  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  в нормальной фазе; обсуждается характер изменения этих параметров с увеличением числа медь-кислородных слоев  $n$ . Выявлена тенденция к расширению проводящей зоны с ростом  $n$ , что может быть обусловлено возрастанием пика плотности состояний вблизи уровня Ферми при наращивании числа слоев  $\text{CuO}_2$ , ответственных за формирование проводящей зоны. Также обнаружено, что с ростом  $n$  увеличивается доля локализованных носителей заряда в зоне, что связано с возрастанием степени дефектности структуры  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  при переходе к более сложным фазам. Обсуждается также динамика параметров зонного спектра при переходе к слаболегированным (underdoped) и сильнолегированным (overdoped) составам семейства  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ .

С момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости были обнаружены сверхпроводящие системы на основе иттрия, висмута, таллия, неодима, ртути и других — всего более 50 различных ВТСП-семейств. Рекордная величина температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  — порядка 130 и 160 К при атмосферном [1] и при повышенном давлении [2–4] соответственно — была обнаружена на образцах ртутной системы  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  при  $n = 3$ . Исследования кристаллической структуры и сверхпроводящих свойств  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  при различных  $n$  позволили определить характер влияния числа медь-кислородных слоев [5,6] и состава по кислороду [7] на значение  $T_c$  в данных соединениях. Ряд работ посвящен исследованию транспортных свойств системы  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ , в том числе температурных зависимостей удельного сопротивления [8–11] и коэффициента термоэдс [8–12]. Однако, несмотря на достаточно большой объем экспериментальных результатов, их анализ сильно затруднен вследствие сложности кристаллической структуры ртутных сверхпроводников и их дефектности, в особенности в случае фаз с  $n > 1$ . В результате авторы работ [8–12], например, ограничиваются в основном обсуждением общего характера зависимостей  $S(T)$  и чисто качественным анализом влияния легирования на значение коэффициента термоэдс.

В то же время семейство ртутных ВТСП представляет собой интересный объект для исследования, поскольку в системе  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  технически реализуемы различные режимы насыщения кислородом, и, что особенно важно, составы с его избыточным содержанием [8,12], что чрезвычайно труднодостижимо, например, в случае системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Кроме того, сравнительное исследование ряда твердых растворов

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  с различным числом  $n$  дает возможность проследить за изменением свойств материала при наращивании числа медь-кислородных слоев, что представляется весьма важным с точки зрения вопросов о генезисе зоны, ответственной за проводимость, и о связи свойств системы носителей заряда в нормальной фазе со сверхпроводящими свойствами данного соединения.

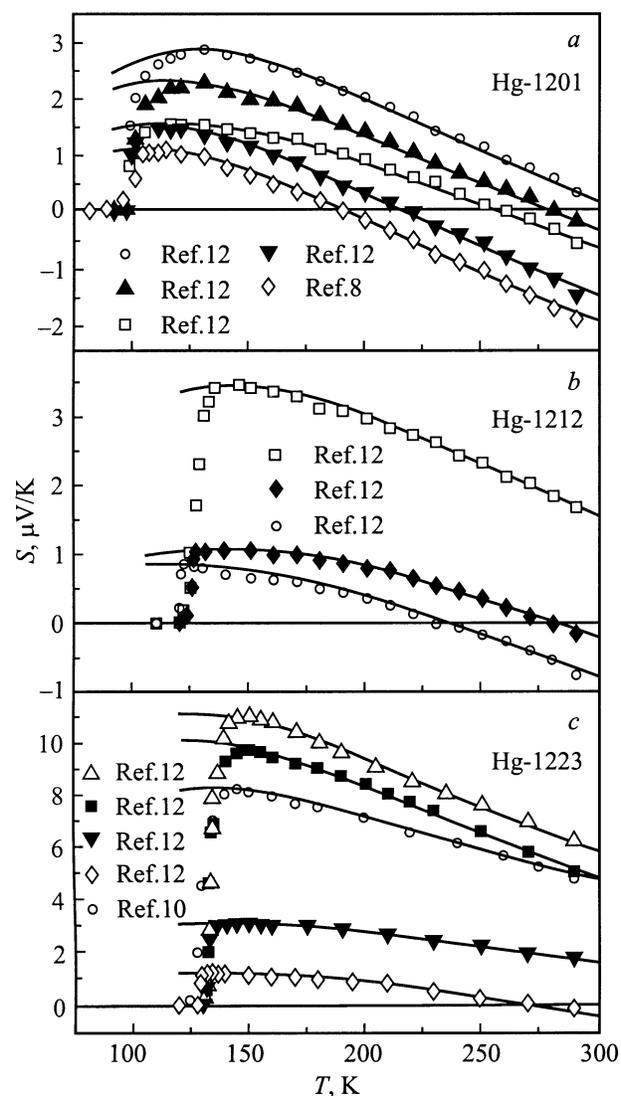
Сложность ртутных сверхпроводников, очевидно, является причиной того, что теоретические расчеты особенностей структуры зонного спектра для данной системы, представленные в литературе, крайне немногочисленны. В этой связи серьезным преимуществом обладают феноменологические модели. Одной из таких моделей, позволяющей на основе анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов получать информацию о структуре зонного спектра, является модель узкой зоны [13]. Как было ранее неоднократно продемонстрировано, данная модель позволяет определить значения основных параметров зоны, ответственной за проводимость в нормальной фазе, и проследить за их изменением при отклонениях от стехиометрии для сверхпроводников иттриевой [13–15] и висмутовой [16,17] систем. При этом наиболее информативным среди кинетических коэффициентов является коэффициент термоэдс  $S$ . Цель данной работы — проверка применимости модели узкой зоны к ртутным ВТСП и анализ в рамках этой модели экспериментальных зависимостей  $S(T)$  для фаз  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  с различным составом по кислороду с целью оценки значений параметров зонного спектра для перечисленных выше фаз, а также анализа их трансформации как при изменении числа медь-кислородных слоев, так и при изменении содержания кислорода.

## 1. Исходные данные

В качестве исходных данных для исследования параметров зонного спектра ртутных сверхпроводников использовались доступные в литературе экспериментальные результаты по температурным зависимостям коэффициента термоэдс для следующих фаз:  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (краткое обозначение Hg-1201) [8,12],  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  (Hg-1212) [9,12] и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223) [10–12]. Все образцы были изготовлены стандартным методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов. Различное насыщение образцов кислородом достигалось посредством использования различных режимов заключительного отжига. Серии образцов Hg-1212 и Hg-1223, исследованные авторами [12], синтезировались под давлением 3 kbar, а образцы фазы Hg-1201 — при атмосферном давлении. Затем образцы всех трех фаз отжигались при различном парциальном давлении кислорода ( $10^{-7}$ – $2 \cdot 10^2$  atm.) в температурном диапазоне 260–450°C. Авторы [8] проводили отжиг образцов Hg-1201 в атмосфере проточного кислорода при 300 и 500°C в течение различного времени (от 1 до 40 h). Образцы фазы Hg-1212, исследованные в [9], подвергались заключительному отжигу в проточном кислороде при температуре 200°C в течение 10 и 35 h. Авторы [10] проводили отжиг образцов фазы Hg-1223 при температурах 400–500°C в течение 24–124 h. Во всех случаях однофазность образцов и их кристаллическая структура контролировались методом дифракции нейтронов и рентгенофазового анализа.

## 2. Особенности температурных зависимостей коэффициента термоэдс в ртутных ВТСП

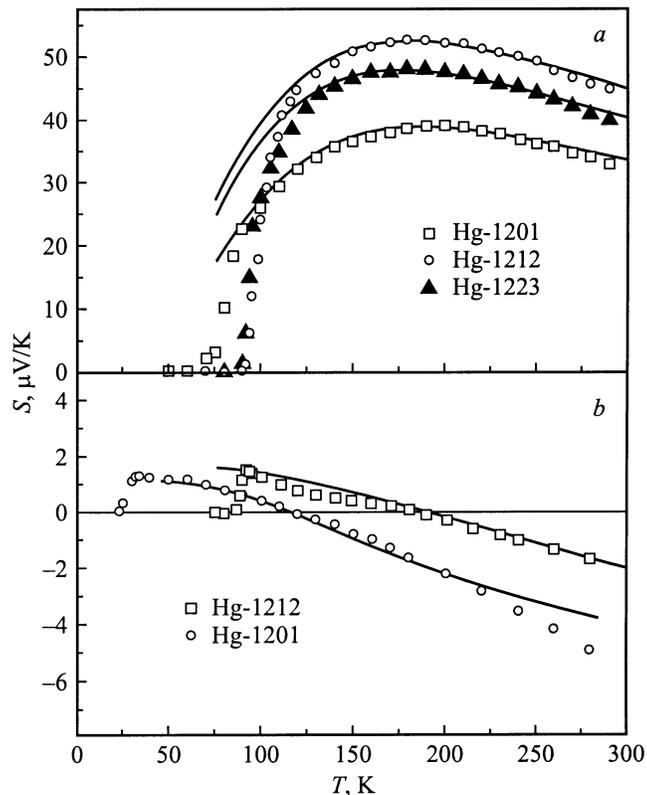
Типичные температурные зависимости коэффициента термоэдс в ВТСП ртутной системы для фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 при оптимальном, с точки зрения сверхпроводящих свойств, уровне легирования представлены на рис. 1. Видно, что для каждой из фаз зависимости  $S(T)$  для образцов, близких к *optimally-doped*, демонстрируют вид, типичный для всех беспечечных ВТСП [18]. На зависимостях коэффициента термоэдс от температуры наблюдаются отчетливый максимум при температуре выше сверхпроводящего перехода, а также протяженный линейный участок падения величины  $S$  с ростом температуры при температурах выше этого максимума вплоть до  $T = 300$  K. С ростом содержания кислорода в образцах каждой из фаз абсолютные значения коэффициента термоэдс уменьшаются, в результате чего значение коэффициента термоэдс при комнатной температуре  $S_{300}$  для некоторых составов становится отрицательным. Величина  $S_{300}$  для *optimally-doped* образцов фаз Hg-1201 и Hg-1212 составляет  $\pm 1$  и  $-0.5$ – $2 \mu\text{V/K}$  соответственно. Для фазы Hg-1223 диапазон изменения абсолютных значений  $S$  несколько шире, чем для двух



**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс при оптимальном уровне легирования для фаз Hg-1201 (a), Hg-1212 (b) и Hg-1223 (c). Символы соответствуют образцам с различным составом по кислороду в рамках диапазона *optimally-doped*, содержание кислорода возрастает с уменьшением абсолютных значений коэффициента термоэдс; сплошными линиями показаны зависимости, рассчитанные в рамках модели узкой зоны.

указанных выше фаз, и величина  $S_{300}$  варьируется от нуля до  $8 \mu\text{V/K}$ . Как видно на рис. 1, a, значение  $T_c$  для фазы Hg-1201 с содержанием кислорода, близким к оптимальному, варьируется в узком диапазоне 95–98 K. Для фаз Hg-1212 и Hg-1223 критическая температура составляет  $T_c \approx 120$  и 135 K соответственно (рис. 1, b, c).

Типичные зависимости  $S(T)$  для образцов каждой из исследованных фаз в случае дефицита кислорода (*underdoped* режим) и его избытка (*overdoped* режим) представлены на рис. 2, a и b соответственно. Исключе-



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента термоэдса ртутной системы при отклонении от стехиометрического состава [12]: underdoped (Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223) (a) и overdoped (Hg-1201 и Hg-1212) (b) режимы (различные символы); сплошными линиями показаны зависимости, рассчитанные в рамках модели узкой зоны.

ние составляет случай overdoped диапазона легирования для фазы Hg-1223, поскольку данные о синтезе подобных образцов отсутствуют. К сожалению, авторы работ, данные которых мы использовали для анализа, не приводят значения кислородного индекса в исследованных образцах, а ограничиваются указанием направления его изменения от образца к образцу. По этой причине далее будут обсуждаться только общие тенденции изменения параметров зонного спектра в режимах underdoped и overdoped для различных фаз ртутных ВТСП.

Абсолютные значения коэффициента термоэдса для underdoped образцов каждой фазы выше, чем в случае оптимальных составов по кислороду, а величина  $S_{300}$  последовательно возрастает при увеличении уровня легирования в диапазоне  $10\text{--}50\ \mu\text{V/K}$  для фаз Hg-1201 и Hg-1212 и  $25\text{--}40\ \mu\text{V/K}$  для фазы Hg-1223. Максимум на температурных зависимостях коэффициента термоэдса в этом случае становится более размытым и смещается в область более высоких температур. Отметим, что аналогичная трансформация вида зависимостей  $S(T)$  при переходе от optimally-doped к underdoped диапазону наблюдается в висмутовых сверхпроводниках [16,18].

Значение  $T_c$  при переходе в underdoped режим снижается для всех фаз ртутной системы.

Зависимости коэффициента термоэдса для overdoped образцов фаз Hg-1201 и Hg-1212 демонстрируют отрицательные или близкие к нулю абсолютные значения  $S_{300} = -(2\text{--}6)\ \mu\text{V/K}$ . Максимум на зависимостях  $S(T)$  сужается, а при еще большем увеличении содержания кислорода (heavily-overdoped режим) совсем не наблюдается, и абсолютное значение коэффициента термоэдса монотонно убывает при уменьшении температуры в области отрицательных значений  $S$ . Данные о зависимостях  $S(T)$  образцов фазы Hg-1223 в overdoped режиме в литературе найти не удалось. Значение  $T_c$  в overdoped режиме для образцов фаз Hg-1201 и Hg-1212 также уменьшается.

Обобщая все сказанное выше, отметим основные особенности температурных зависимостей коэффициента термоэдса ртутной системы. Зависимости  $S(T)$  для образцов фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 качественно аналогичны температурным зависимостям коэффициента термоэдса для других бесцепочечных ВТСП-систем. Значения коэффициента термоэдса при комнатной температуре составляют десятки  $\mu\text{V/K}$  для underdoped составов, единицы  $\mu\text{V/K}$  для оптимально-легированных составов, а для overdoped составов значения  $S_{300}$  становятся отрицательными. Последовательное увеличение содержания кислорода (underdoped  $\rightarrow$  optimally-doped  $\rightarrow$  overdoped) приводит к трансформации температурных зависимостей коэффициента термоэдса: максимум  $S(T)$  сужается, а значения  $S_{300}$ , так же как и значения  $S$  в максимуме кривой  $S(T)$ , уменьшаются с ростом содержания кислорода.

Далее проведен анализ экспериментальных результатов в рамках модели узкой зоны. В первую очередь будут проанализированы зависимости  $S(T)$  для составов, близких по содержанию кислорода к optimally-doped [8–10,12], и на основе этого анализа для всех перечисленных выше фаз будут определены основные параметры зонного спектра. Затем будет проанализирован характер трансформации зонного спектра при переходе от optimally-doped к underdoped и overdoped составам.

### 3. Анализ экспериментальных результатов

Модель узкой зоны, в рамках которой проводился анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдса для ртутных сверхпроводников Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223, подробно описана в работе [13]. Эта модель основана на предположении о том, что в зонном спектре ВТСП-материалов существует узкий пик плотности состояний, наличие которого определяет основные особенности процесса переноса носителей заряда в нормальной фазе. Одной из возможных причин формирования такого узкого пика может являться сингулярность Ван Хофа в энергетическом спектре электронов [19–21]. В [13] по-

казано, что при выполнении условия узости проводящей зоны конкретный вид закона дисперсии и энергетической зависимости времени релаксации несущественны, что позволяет при вычислении температурных зависимостей химического потенциала  $\mu$  и кинетических коэффициентов аппроксимировать функцию плотности состояний  $D(E)$  и дифференциальной проводимости  $\sigma(E)$  прямоугольниками. В рамках такой аппроксимации для зависимости  $S(T)$  в [13] получено следующее выражение:

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

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

где  $W_D^* \equiv W_D/2k_B T$  и  $W_\sigma^* \equiv W_\sigma/2k_B T$ . Таким образом, зависимость  $S(T)$  может быть описана с использованием трех модельных параметров:  $W_D$  — полной эффективной ширины зоны,  $W_\sigma$  — ширины зоны "по проводимости" (отношение  $C \equiv W_\sigma/W_D$  характеризует при этом степень локализации носителей заряда) и  $F$  — степени заполнения зоны электронами, равной отношению числа электронов к полному числу состояний в зоне. Варьируя их значения и добиваясь наилучшего согласия экспериментальных и расчетных температурных зависимостей коэффициента термоэдс, можно определить значения модельных параметров для каждого из исследуемых образцов и проследить за трансформацией этих параметров при различных отклонениях от стехиометрии [13–17].

Вид зависимостей  $S(T)$  для ртутных ВТСП, а также результаты, полученные ранее для ВТСП висмутовой системы [16,17], указывают, что для анализа поведения коэффициента термоэдс в системе  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  необходимо привлечение предположения о слабой асимметрии проводящей зоны. Простейший способ учета этой асимметрии зоны — введение некоторого расстояния  $bW_D$  (где  $b$  — параметр асимметрии) между центрами прямоугольников, аппроксимирующих функции  $D(E)$  и  $\sigma(E)$  [13,16,17]. В этом случае формула (1) остается верной, если заменить  $\mu^*$ , рассчитанное по формуле (2), на  $(\mu^*)' = \mu^* - bW_D/k_B T$ .

На первом этапе были проанализированы экспериментальные данные для коэффициента термоэдс для близких к *optimally-doped* образцов фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223. Необходимо отметить, что при использовании симметричной модели узкой зоны набор модельных параметров для конкретного образца определяется по зависимости  $S(T)$  однозначно [13]. Введение четвертого параметра  $b$  — степени асимметрии зоны — ведет к

расширению диапазона варьирования остальных параметров, что может приводить к неоднозначности их определения. Чтобы определить степень этой неоднозначности, расчет параметров зонной структуры для каждой экспериментальной зависимости  $S(T)$  осуществлялся многократно при фиксировании определенных значений  $C$  либо  $b$ . Это позволило определить возможный диапазон варьирования данных параметров, который составил 0.3–0.5 для параметра  $C$  и  $-(0.02-0.05)$  для параметра  $b$ . Отметим, что в первом случае полученный диапазон соответствует результатам, полученным ранее для иттриевых [13–15] и висмутовых [16,17] ВТСП при близком к оптимальному уровню легирования, а значения параметра асимметрии близки к результатам для висмутовых ВТСП [16,17]. На основе полученных результатов проведены расчеты для каждого конкретного образца с целью получения всех возможных наборов модельных параметров, позволяющих удовлетворительно описать экспериментальные зависимости  $S(T)$ , полученные для этого образца. Чтобы проиллюстрировать степень согласия экспериментальных и расчетных зависимостей  $S(T)$ , на рис. 1 приведены расчетные кривые для некоторых образцов каждой из фаз совместно с экспериментальными данными. Таким образом, для каждого конкретного образца был определен возможный диапазон варьирования каждого из четырех параметров. Результаты этих расчетов приведены в табл. 1. Величина возможного диапазона варьирования параметров модели может, таким образом, рассматриваться как погрешность в определении их значений, возникающая при учете асимметрии проводящей зоны.

Одной из главных целей данной работы являлась оценка основных параметров зонного спектра ртутных сверхпроводников в целом и выявление различий между более простыми и более сложными фазами. Для этого было необходимо проанализировать возможно более полный набор экспериментальных результатов, полученных на различных образцах каждой из фаз — Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223. Таким образом, второй этап нашего анализа заключался в обобщении результатов, полученных для конкретных образцов, т.е. в определении интервала значений зонных параметров, характерных для каждой из фаз  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  в режиме *optimally-doped*. Полученные результаты представлены в табл. 2. Таким образом, для каждой из фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 был определен диапазон возможных значений всех четырех зонных параметров: эффективной ширины зоны, степени заполнения, степени локализации состояний и степени асимметрии зоны. Необходимо отметить, что приведенные в табл. 2 диапазоны изменения значений  $F$ ,  $W_D$ ,  $C$  и  $b$  характеризуют главным образом не погрешность расчетов, а интервалы возможных значений зонных параметров для каждой из фаз, связанные с обобщением результатов, полученных при анализе данных для большого набора образцов.

**Таблица 1.** Результаты расчетов зонных параметров для различных образцов фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 в рамках модели узкой зоны при оптимальном уровне легирования

Источник экспериментальных данных	$F$	$W_D$ , meV	$C$	$b$
Фаза Hg-1201				
[12]	0.475–0.487	80–135	0.34–0.45	–0.024 – –0.030
	0.474–0.488	70–135	0.31–0.63	–0.021 – –0.029
	0.473–0.487	85–135	0.31–0.51	–0.018 – –0.020
	0.473–0.486	70–120	0.30–0.59	–0.020 – –0.032
[8]	0.452–0.485	70–133	0.38–0.69	–0.024 – –0.050
Фаза Hg-1212				
[12]	0.474–0.489	100–190	0.28–0.44	–0.021 – –0.022
	0.471–0.486	110–190	0.25–0.55	–0.017 – –0.021
	0.471–0.488	95–145	0.26–0.41	–0.015 – –0.024
[9]	0.481–0.496	90–155	0.35–0.41	–0.032 – –0.050
	0.423–0.493	90–135	0.31–0.54	–0.038 – –0.051
	0.470–0.496	90–160	0.32–0.42	–0.024 – –0.040
Фаза Hg-1223				
[12]	0.466–0.488	100–155	0.26–0.34	–0.042 – –0.050
	0.466–0.485	95–150	0.28–0.41	–0.048 – –0.050
	0.474–0.494	95–185	0.20–0.31	–0.015 – –0.018
	0.462–0.487	95–175	0.22–0.42	–0.016 – –0.040
[10]	0.469–0.494	95–180	0.36–0.50	–0.029 – –0.045
	0.479–0.494	95–160	0.28–0.48	–0.022 – –0.032
	0.471–0.496	100–205	0.21–0.50	–0.026 – –0.041
	0.468–0.496	95–210	0.27–0.41	–0.040 – –0.050
	0.471–0.503	95–175	0.22–0.47	–0.040 – –0.050

#### 4. Трансформация зонного спектра ртутных ВТСП с ростом числа медь-кислородных слоев

Перейдем к обсуждению и интерпретации полученных результатов. Как видно из данных табл. 2, наблюдается тенденция к последовательному расширению зоны при переходе от простой фазы Hg-1201 к более сложным фазам Hg-1212 и Hg-1223. Так, если для образцов фазы Hg-1201 эффективная ширина зоны изменяется в интервале 70–135 meV, то для Hg-1212 и Hg-1223 этот интервал составляет  $W_D = 90–190$  и  $95–210$  meV соответственно. Отметим, что с ростом числа медь-

**Таблица 2.** Диапазоны изменения параметров зонного спектра для различных фаз ртутной системы в режиме optimally-doped

Фаза	$F$	$W_D$ , meV	$C$	$b$
Hg-1201	0.45–0.49	70–135	0.3–0.7	–0.02 – –0.05
Hg-1212	0.46–0.495	90–190	0.25–0.55	–0.02 – –0.05
Hg-1223	0.45–0.5	95–210	0.2–0.5	–0.02 – –0.05

кислородных слоев происходит не только смещение диапазона изменения  $W_D$  от меньших значений к большим, но и его некоторое расширение. Диапазон значений степени заполнения зоны электронами  $F$  практически не меняется при переходе от более простой фазы Hg-1201 к более сложным. Степень асимметрии зоны мала для всех фаз и составляет 2–5% от ширины зоны. Что касается степени локализации состояний, то она является наименьшей для самой простой фазы Hg-1201 (наибольшее значение отношения ширины интервала делокализованных состояний к полной ширине зоны  $C \equiv W_C/W_D$ ) и незначительно возрастает для более сложных фаз.

Обсудим обнаруженные тенденции в характере трансформации зонного спектра с ростом  $n$  в сопоставлении со сверхпроводящими свойствами системы  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ .

Из экспериментальных данных хорошо известно, что значение  $T_C$  в  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  последовательно возрастает при увеличении числа медь-кислородных слоев в диапазоне  $n < 4$  [22]. Считается также установленным, что именно наличие слоев  $\text{CuO}_2$  является определяющим для реализации явления высокотемпературной сверхпроводимости, т.е. именно они формируют зону,

ответственную как за сверхпроводящие свойства ВТСП, так и за проводимость этих соединений в нормальной фазе. По нашему мнению, оба этих факта хорошо согласуются с результатами, полученными нами при анализе коэффициента термоэдс. Как уже отмечалось, нами обнаружена тенденция к последовательному увеличению ширины проводящей зоны с ростом числа  $n$ . Наличие подобной тенденции может быть интерпретировано как результат того, что увеличение числа медь-кислородных слоев, ответственных за формирование узкой проводящей зоны, приводит к росту полного числа состояний в зоне, т.е. к увеличению пика плотности состояний в целом и, в частности, к его расширению. В этом случае улучшение сверхпроводящих свойств в системе  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  с ростом  $n$  может быть обусловлено увеличением значения функции плотности состояний на уровне Ферми  $D(E_F)$ . Отметим, что аналогичное расширение проводящей зоны с увеличением числа медь-кислородных слоев, сопровождаемое улучшением сверхпроводящих свойств, было обнаружено в работе [16] для ВТСП на основе висмута при переходе от фазы Bi-2212 к фазе Bi-2223.

С другой стороны, общее усложнение структуры с ростом числа слоев  $\text{CuO}_2$  приводит к тому, что система Hg-1223 является потенциально более дефектной, чем Hg-1212 и Hg-1201. Это обстоятельство, отмеченное, в частности, в работе [23], сказывается и на диапазоне значений  $W_D$ , характерном для этих фаз. Действительно, согласно результатам наших расчетов, диапазон значений  $W_D$  для более простой фазы Hg-1201 несколько уже, чем для фаз Hg-1212 и Hg-1223. Расширение этого диапазона, а именно возрастание его верхней границы, вызвано, по нашему мнению, влиянием беспорядка, вносимого в систему фазовой неоднородностью и различными структурными дефектами, вероятностью появления которых существенно возрастает с увеличением числа  $n$ . Дополнительным свидетельством того, что дефектность соединения увеличивается при переходе к более сложным фазам, являются результаты наших расчетов по степени локализации, которая несколько возрастает при переходе от Hg-1201 к Hg-1212 и Hg-1223 (параметр  $C$  при этом уменьшается, см. табл. 2). Однако расширение зоны и рост числа локализованных состояний на ее краях вследствие разупорядочения, происходящие в соответствии с моделью Андерсона, являются хоть и негативным, но второстепенным фактором для сверхпроводящих свойств. В результате, несмотря на то что дефектность структуры может приводить к падению  $D(E_F)$  вследствие расширения зоны и, следовательно, падению  $T_c$ , увеличение числа медь-кислородных слоев при переходе к более сложным фазам обеспечивает заметный общий рост пика плотности состояний и, следовательно, улучшение сверхпроводящих свойств.

Отметим, что степень заполнения зоны  $F$  в режиме *optimally-doped* изменяется в одном и том же диапазоне для всех трех фаз (см. табл. 2). Это означает, что с ростом числа  $n$  отношение числа электронов к полному

числу состояний в зоне остается неизменным, т.е. увеличение числа состояний в зоне сопровождается ростом числа свободных носителей заряда.

Итак, полученные результаты позволяют с уверенностью утверждать, что модель узкой зоны применима к ртутным ВТСП в режиме *optimally-doped*, дает возможность оценить значения параметров зонного спектра для образцов различных фаз и проанализировать тенденции в их изменении с ростом числа медь-кислородных слоев.

## 5. Трансформация зонного спектра $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ при отклонении от стехиометрии по кислороду

Следующий этап нашей работы заключался в анализе характера модификации зонного спектра  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  при переходе к неоптимальным составам Hg-1201 к Hg-1212 и Hg-1223. Для этой цели в рамках изложенной выше методики был проанализирован набор экспериментальных данных по температурным зависимостям коэффициента термоэдс слабелегированных (*underdoped*) [8,12] и сильнолегированных (*overdoped*) [8,12] образцов различных фаз. Как видно из рис. 2, и в этом случае удается добиться хорошего согласия экспериментальных и расчетных зависимостей  $S(T)$ . Результаты расчетов для каждого из исследованных составов приведены в табл. 3,4. Отметим, что из-за трудностей в изготовлении образцов фазы Hg-1223, особенно образцов с отклонениями от стехиометрии по кислороду, экспериментальные данные по транспортным свойствам таких образцов крайне немногочисленны. Обработка и анализ данных, полученных на единичных образцах и представленных в [12], не могут служить источником надежной информации о строении зонного спектра данной фазы. По этой причине мы не можем оценить диапазоны значений зонных параметров для фазы Hg-1223 при существенном отклонении от стехиометрии по кислороду. Тем не менее было обнаружено, что все тенденции изменения зонных параметров с ростом числа медь-кислородных слоев, обнаруженные для случая *optimally-doped*, сохраняются в *overdoped* и *underdoped* режимах.

Обсудим характер трансформации зонного спектра фаз Hg-1201 и Hg-1212 при изменении уровня легирования. Проведенные нами расчеты показывают, что рост содержания кислорода во всем диапазоне приводит к уменьшению значения степени заполнения зоны электронами, что отражает акцепторный характер дополнительных анионов кислорода, вносимых в систему. Обнаруженное перекрытие диапазонов изменения  $F$  (как, впрочем, и других параметров) для различных режимов вполне объяснимо, если учесть, что деление на *underdoped*, *overdoped* и *optimally-doped* диапазоны достаточно условно, в результате "пограничные" образцы могут быть отнесены как к одному, так и к другому

**Таблица 3.** Результаты расчетов зонных параметров образцов фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 в рамках модели узкой зоны: underdoped режим

Источник экспериментальных данных	$F$	$W_D$ , meV	$C$	$b$
Фаза Hg-1201				
[8]	0.471–0.483	155–245	0.25–0.35	–0.027 – –0.031
[12]	0.492–0.492	140–235	0.18–0.31	–0.024 – –0.034
	0.500–0.525	195–310	0.15–0.26	–0.021 – –0.049
	0.530–0.558	245–360	0.16–0.23	–0.022 – –0.039
Фаза Hg-1212				
[12]	0.493–0.506	155–240	0.18–0.33	–0.016 – –0.027
	0.500–0.537	170–295	0.17–0.28	–0.017 – –0.026
	0.502–0.548	175–340	0.16–0.28	–0.018 – –0.035
	0.515–0.547	210–380	0.17–0.27	–0.013 – –0.048
Фаза Hg-1223				
[12]	0.496–0.510	160–370	0.22–0.26	–0.016 – –0.032
	0.508–0.529	160–260	0.18–0.24	–0.020 – –0.035

Примечание. Образцы каждой из фаз расположены в порядке уменьшения содержания кислорода.

**Таблица 4.** Результаты расчетов зонных параметров образцов фаз Hg-1201, Hg-1212 в рамках модели узкой зоны: overdoped режим

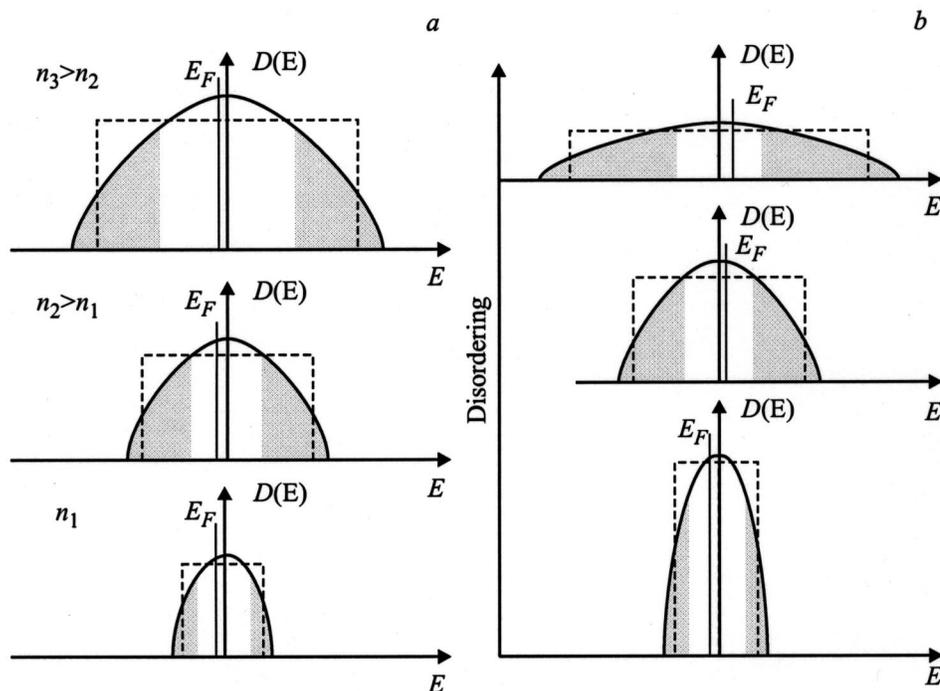
Источник экспериментальных данных	$F$	$W_D$ , meV	$C$	$b$
Фаза Hg-1201				
[12]	0.459–0.473	79–100	0.27–0.49	–0.033 – –0.044
	0.465–0.476	55–80	0.21–0.35	–0.032 – –0.036
[8]	0.464–0.470	60–70	0.34–0.47	–0.030 – –0.038
Фаза Hg-1212				
[12]	0.470–0.477	72–115	0.40–0.63	–0.031 – –0.036
	0.472–0.483	66–110	0.21–0.45	–0.021 – –0.028

Примечание. Образцы каждой из фаз расположены в порядке увеличения содержания кислорода.

режиму. Отметим, что с ростом содержания кислорода в каждой из фаз ртутных ВТСП степень асимметрии проводящей зоны остается практически неизменной и не превышает 5%.

При переходе от optimally-doped составов к режиму underdoped наблюдается существенное расширение зоны, ответственной за проводимость: если в optimally-doped режиме фазы Hg-1201 диапазон значений  $W_D$  составляет 70–135 meV, то в underdoped Hg-1201 ширина проводящей зоны последовательно увеличивается вплоть до  $W_D = 240–360$  meV при наибольшем отклонении от optimally-doped состава. Аналогичная тенденция к расширению проводящей зоны в underdoped режиме наблюдается и для фазы Hg-1212 (см. табл. 3). Отметим также, что степень локализации состояний с ростом дефицита кислорода имеет слабую тенденцию к увеличению (па-

раметр  $C$  уменьшается) для обеих фаз. Таким образом, характер трансформации зонного спектра в underdoped режиме для системы  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  аналогичен обнаруженному ранее как для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при увеличении дефицита кислорода или неизовалентном легировании (т.е. при переходе от составов, близких к стехиометрии, к underdoped режиму) [13–15], так и для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  при частичной замене кальция трехвалентными редкоземельными элементами [16,17]. По нашему мнению, это указывает, что механизм трансформации зонного спектра в режиме underdoped в ртутных ВТСП такой же, как в случае иттриевых и висмутовых ВТСП. В частности, уменьшение содержания кислорода приводит к разупорядочению решетки, результатом которого в соответствии с моделью Андерсона является расширение проводящей зоны, сопровождающееся лока-



**Рис. 3.** Механизмы модификации зонного спектра в  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ : расширение зоны и возрастание пика плотности состояний с ростом числа медь-кислородных слоев  $n$  (а); расширение зоны и уменьшение пика плотности состояний с ростом степени разупорядочения (увеличение степени дефектности структуры) (б). Закрашенные области соответствуют локализованным состояниям на краях проводящей зоны, прямоугольниками показана аппроксимация, используемая при расчете коэффициента термоэдс в рамках модели узкой зоны.

лизацией состояний на ее краях. Вследствие расширения зоны значение функции плотности состояний на уровне Ферми падает, что в свою очередь приводит к падению величины  $T_c$ .

Анализ экспериментальных данных для *overdoped* составов не позволяет получить надежные данные о характере трансформации зонного спектра, что связано с недостаточным количеством экспериментальных данных. Тем не менее обнаружены тенденции к тому, что с ростом содержания кислорода сверх его стехиометрического значения ширина проводящей зоны изменяется незначительно и, возможно, даже несколько уменьшается, а степень локализации состояний слабо возрастает для обеих фаз Hg-1201 и Hg-1212 (см. табл. 4). Следовательно, внесение в систему избыточного кислорода не является таким же источником разупорядочения, как увеличение его дефицита. Тем не менее в *overdoped* режиме ртутных ВТСП также наблюдается падение значения  $T_c$ . Это означает, что механизм влияния избыточного кислорода на зонный спектр ртутной системы и причины подавления сверхпроводимости в этом случае принципиально отличаются от таковых в *underdoped* режиме. Необходимо отметить, что сложность исследуемой системы, отсутствие достоверных данных о трансформации кристаллической структуры ртутных ВТСП в случае большого количества избыточного кислорода, а также немногочисленные данные о поведении коэффициента

термоэдс в *overdoped* режиме существенно затрудняют анализ полученных данных и их обобщение. Механизм подавления сверхпроводимости в ртутных ВТСП в режиме *overdoped* представляет несомненный интерес и должен являться предметом дальнейших исследований.

В заключение обсудим степень влияния двух различных механизмов модификации зонного спектра  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ , вызывающих изменение сверхпроводящих свойств ВТСП ртутного семейства. С одной стороны, увеличение числа медь-кислородных слоев приводит, как уже отмечалось, к росту пика функции плотности состояний в целом (рис. 3, а). При слабо изменяющемся значении  $F \approx 0.5$  в фазах с различным  $n$  в режиме *optimally-doped* этот эффект вызывает увеличение значения  $D(E_F)$ , что обеспечивает возрастание величины  $T_c$  с ростом  $n$ . С другой стороны, разупорядочение решетки вследствие легирования в рамках каждой из фаз, а также возрастание степени дефектности при переходе от Hg-1201 к Hg-1212 и Hg-1223 приводят к расширению зоны и росту степени локализации на ее краях вследствие реализации механизма андерсоновской локализации состояний (рис. 3, б). При переходе к фазам с большим  $n$  этот эффект оказывает на уменьшение значения  $D(E_F)$  менее существенное по сравнению с первым механизмом влияние. В результате, несмотря на относительное падение  $D(E_F)$ , связанное с дефектностью более сложных фаз, значение  $T_c$  возрастает. При перехо-

де от optimally-doped к underdoped составам в рамках каждой из фаз этот механизм является определяющим и вызывает подавление сверхпроводящих свойств с ростом уровня легирования.

Таким образом, на основе систематического анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс в системе  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) в рамках модели узкой зоны получены следующие основные результаты и выводы.

1) Модель узкой зоны применима к высокотемпературным сверхпроводникам ртутной системы и позволяет определить значения основных параметров зонного спектра для optimally-doped образцов фаз  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), а также выявить тенденции в их изменении при переходе к underdoped и overdoped составам.

2) Полная эффективная ширина зоны, ответственной за проводимость в ртутных ВТСП различных фаз в режиме оптимального легирования, изменяется в диапазоне 70–200 meV, а заполнение зоны электронами близко к половинному. Для ртутных ВТСП характерно также наличие незначительной асимметрии проводящей зоны.

3) При сравнительном исследовании фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 выявлена тенденция к последовательному расширению проводящей зоны с ростом числа медь-кислородных слоев. Возможной причиной этого является увеличение пика плотности состояний вследствие участия в его формировании большего числа слоев  $\text{CuO}_2$ .

4) Потенциальная дефектность более сложных фаз Hg-1212 и Hg-1223 по сравнению с Hg-1201 проявляется в расширении диапазона значений зонных параметров, характерных для этих фаз, а также приводит к увеличению степени локализации состояний с ростом числа слоев  $\text{CuO}_2$ .

5) При переходе в underdoped режим происходят расширение проводящей зоны и увеличение доли локализованных состояний на ее краях, причиной которых является реализация механизма андерсоновской локализации состояний, вызванной разупорядочением структуры. Расширение зоны приводит к падению значения функции плотности состояний на уровне Ферми, что может являться причиной подавления сверхпроводимости в underdoped режиме.

## Список литературы

- [1] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott. *Nature* **363**, 6424, 56 (1993).
- [2] C.W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y. Xue. *Nature* **365**, 6444, 323 (1993).
- [3] L. Gao. *Phil. Mag. Lett.* **68**, 6, 345 (1993).
- [4] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K. Mao. *Phys. Rev.* **B50**, 6, 4260 (1994).
- [5] X. Zhou, M. Cardona, C.W. Chu, Q.M. Lin, S.M. Loureiro, M. Marezio. *Phys. Rev.* **B54**, 9, 6137 (1996).
- [6] B.A. Scott, E.Y. Suard, C.C. Tsuei, D.B. Mitzi, T.R. McGuire, B.H. Chen, D. Walker. *Physica* **C230**, 3 & 4, 239 (1994).
- [7] Q. Xiong, Y.Y. Xue, Y. Cao, F. Chen, Y.Y. Sun, J. Gibson, C.W. Chu, L.M. Liu, A. Jacobson. *Phys. Rev.* **B50**, 14, 10 346 (1994).
- [8] C.K. Subramaniam, M. Paranthaman, A.B. Kaiser. *Physica* **C222**, 1 & 2, 47 (1994).
- [9] Y.T. Ren, J. Clayhold, F. Chen, Z.J. Huang, X.D. Qiu, Y.Y. Sun, R.L. Meng, Y.Y. Xue, C.W. Chu. *Physica* **C217**, 1 & 2, 6 (1993).
- [10] C.K. Subramaniam, M. Paranthaman, A.B. Kaiser. *Phys. Rev.* **B51**, 2, 1330 (1995).
- [11] A. Carrington, D. Colson, Y. Dumont, C. Ayache, A. Bertinotti, J.F. Marucco. *Physica* **C234**, 1 & 2, 1 (1994).
- [12] F. Chen, Q. Xiong, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, Z.H. He, Q.M. Lin, J.A. Clayhold, C.W. Chu. Preprint N 96:006. Texas Center for Supercond. (1996).
- [13] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirsкая. *Physica* **C248**, 2 & 3, 255 (1995).
- [14] В.Э. Гасумянц, Е.В. Владимирская, М.В. Елизарова, И.Б. Патрина. *ФТТ* **41**, 3, 389 (1999).
- [15] М.В. Елизарова, В.Э. Гасумянц. *ФТТ* **41**, 8, 1363 (1999).
- [16] Н.В. Агеев, В.Э. Гасумянц, В.И. Кайданов. *ФТТ* **37**, 7, 2152 (1995).
- [17] V.E. Gasumyants, N.V. Ageev, E.V. Vladimirsкая, V.I. Smirnov, A.V. Kazanskiy, V.I. Kaidanov. *Phys. Rev.* **B53**, 2, 905 (1996).
- [18] A.B. Kaiser, C. Ucher. In: *Studies of High Temperature Superconductors* / Ed. by A.V. Narlikar. Nova Science, N.Y. (1991). Vol. 7 и ссылки в нем.
- [19] F. Chen, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y. Sun, C.W. Chu. *Phys. Rev.* **B48**, 21, 16 047 (1993).
- [20] D.L. Novikov, O.N. Mryasov, A.J. Freeman. *Physica* **C219**, 1 & 2, 246 (1994).
- [21] D.L. Novikov, O.N. Mryasov, A.J. Freeman. *Physica* **C222**, 1 & 2, 38 (1994).
- [22] C.W. Chu. Preprint N 96:011. Texas Center for Supercond. (1996).
- [23] J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, O. Chmaissem, D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, B. Dabrowski. In: *Proc. First Polish-US Conf. on High Temperature Superconductivity*. Springer-Verlag (1996).