

# Механизм модификации зонного спектра и сверхпроводящих свойств в системе $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$

© О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц

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

E-mail: Olya218@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2006 г.)

Исследован характер модификации температурных зависимостей коэффициента термоэдс в системе  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  при изменении содержания легирующих примесей. Показано, что модель асимметричной узкой зоны применима к высокотемпературным сверхпроводникам таллиевой системы. На основе анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс в рамках модели узкой зоны определены значения параметров зонного спектра и системы носителей заряда для образцов близкого к оптимальному состава, а также проанализированы характер и механизм их изменения при переходе в слаболегированный режим совместно с динамикой сверхпроводящих свойств. Выявлена корреляция между значениями критической температуры  $T_c$  и эффективной шириной проводящей зоны  $W_D$ , показано, что зависимость  $T_c(W_D)$  для  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  имеет близкий к универсальному характер, однако подавление  $T_c$  при расширении зоны происходит быстрее, чем в случае иттриевой системы.

PACS: 74.25.Fy, 74.72.Jt, 74.25.Jb, 74.62.Dh

## 1. Введение

Наряду с высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП) на основе висмута и ртути таллиевая система  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  представляет собой интересный объект исследования с точки зрения изучения характера и механизма модификации свойств нормального и сверхпроводящего состояния при легировании, а также взаимосвязи между их параметрами. Это связано прежде всего с тем, что в таллиевой системе достаточно легко реализуемы различные режимы легирования (слабое и сильное легирование), включая получение образцов с избыточным содержанием кислорода, что практически недостижимо в случае системы  $YBa_2Cu_3O_y$ . Кроме того, в системе  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  возможно изменение свойств путем варьирования числа медь-кислородных слоев  $n$ . Исследования кристаллической структуры и сверхпроводящих свойств  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  при различных  $n$  позволили определить характер влияния числа медь-кислородных слоев на значение критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  в данных соединениях [1–3]. Установлено, что при  $n \leq 3$  значение  $T_c$  существенно возрастает с ростом  $n$ . Выявлены также основные особенности электронных явлений переноса в системе  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ , в том числе температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента термоэдс  $S(T)$  [4–13]. Однако, несмотря на достаточно большой объем экспериментальных данных, их анализ сильно затруднен вследствие сложной кристаллической структуры таллиевых ВТСП и их дефектности, в особенности в случае фаз с  $n > 1$ . В результате авторы большинства работ, посвященных особенностям электронного транспорта, ограничиваются обсуждением общего характера зависимостей  $S(T)$  и

лишь качественным анализом влияния легирования на значение коэффициента термоэдс. В то же время представляет несомненный интерес возможность определения количественных характеристик нормального состояния. Одной из моделей, позволяющей на основе анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов получать информацию о структуре зонного спектра, является модель узкой зоны [14]. Проведенные ранее исследования показали, что в случае оптимальных составов каждой из фаз  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  с различным  $n$  увеличение  $T_c$  с ростом числа медь-кислородных слоев коррелирует с изменением основных параметров зонного спектра  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  в нормальном состоянии [15], в первую очередь со значением эффективной ширины зоны, ответственной за проводимость. Однако детального исследования характера влияния легирования в рамках различных фаз ранее не проводилось.

В связи с этим целью данной работы являлось проведение систематического анализа характера модификации зонного спектра таллиевых сверхпроводников при легировании в сравнении с наблюдаемым изменением сверхпроводящих свойств.

## 2. Особенности температурных зависимостей коэффициента термоэдс

В качестве объекта исследования была выбрана система  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ , для которой в литературе имеются систематические экспериментальные данные (для 23 образцов, изготовленных в едином технологическом цикле) о температурных зависимостях коэффициента термоэдс в случае образцов с различным уровнем легирования как кобальтом, так и иттрием [5].

Все образцы были изготовлены матричным методом из соответствующих оксидов и карбонатов и являлись однофазными.

Для всех образцов исследованной системы был проанализирован вид температурных зависимостей коэффициента термоэдс. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены зависимости  $S(T)$  для некоторых образцов с различными типами легирования —  $Tl_2Ba_2Ca_{0.9}Y_{0.1}Cu_{2-y}Co_yO_z$  ( $y = 0-0.12$ ) и  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{0.92}Co_{0.08}O_z$  ( $x = 0-0.25$ ) соответственно. Во всех случаях как вид зависимостей  $S(T)$  для всех образцов, так и их трансформация при переходе от оптимального с точки зрения сверхпроводящих свойств уровня легирования к слаболегированному составу обладают особенностями, характерными для всех беспечечных ВТСП [16]. Так, для образцов с уровнем легирования, близким к оптимальному (при малом

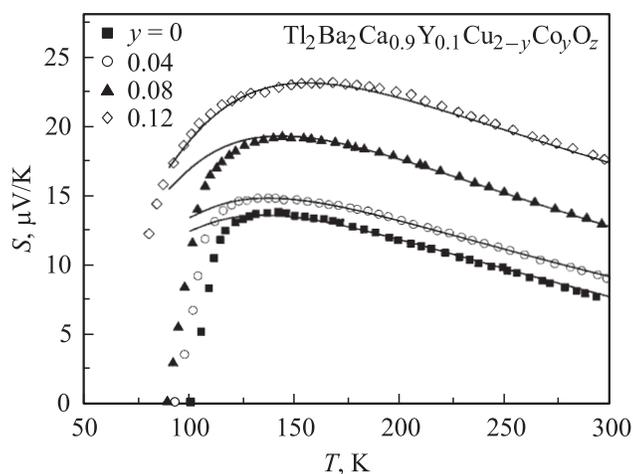


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в  $Tl_2Ba_2Ca_{0.9}Y_{0.1}Cu_{2-y}Co_yO_z$ . Точки — эксперимент [5], линии — расчет по модели узкой зоны.

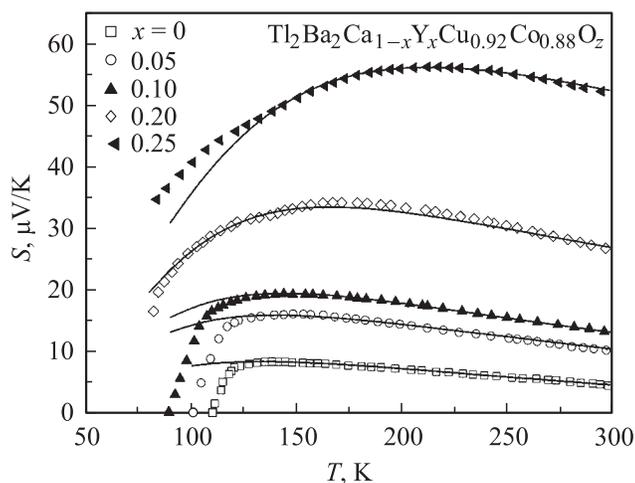


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{0.92}Co_{0.08}O_z$ . Точки — эксперимент [5], линии — расчет по модели узкой зоны.

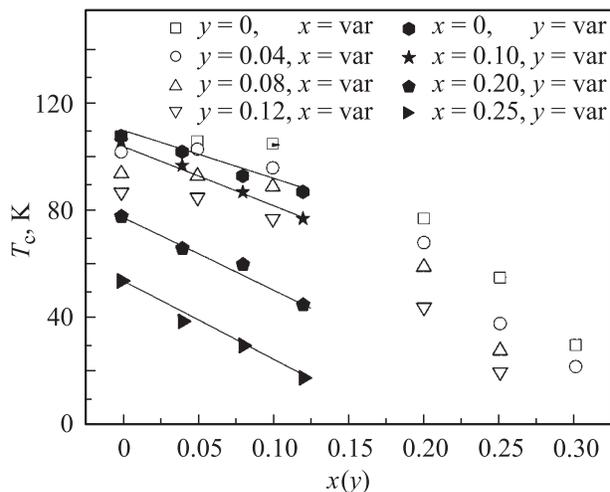


Рис. 3. Концентрационные зависимости величины критической температуры в  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ .

уровне легирования как кобальтом, так и иттрием), на зависимостях коэффициента термоэдс от температуры наблюдается выраженный максимум при температуре выше температуры сверхпроводящего перехода, а также протяженный участок практически линейного падения величины  $S$  с увеличением температуры при температурах выше этого максимума вплоть до  $T = 300$  К. Значение коэффициента термоэдс при  $T = 300$  К  $S_{300}$  для оптимально легированных образцов составляет  $0.3-8 \mu V/K$ .

Абсолютные значения коэффициента термоэдс для слаболегированных образцов выше, чем в случае оптимальных составов, а величина  $S_{300}$  последовательно возрастает с ростом уровня легирования кобальтом и иттрием в диапазоне  $12.5-60 \mu V/K$  вследствие большей валентности замещающего элемента относительно замещаемого. Также с ростом уровня легирования линейность зависимостей  $S(T)$  пропадает, а максимум на них становится более размытым и смещается в область более высоких температур.

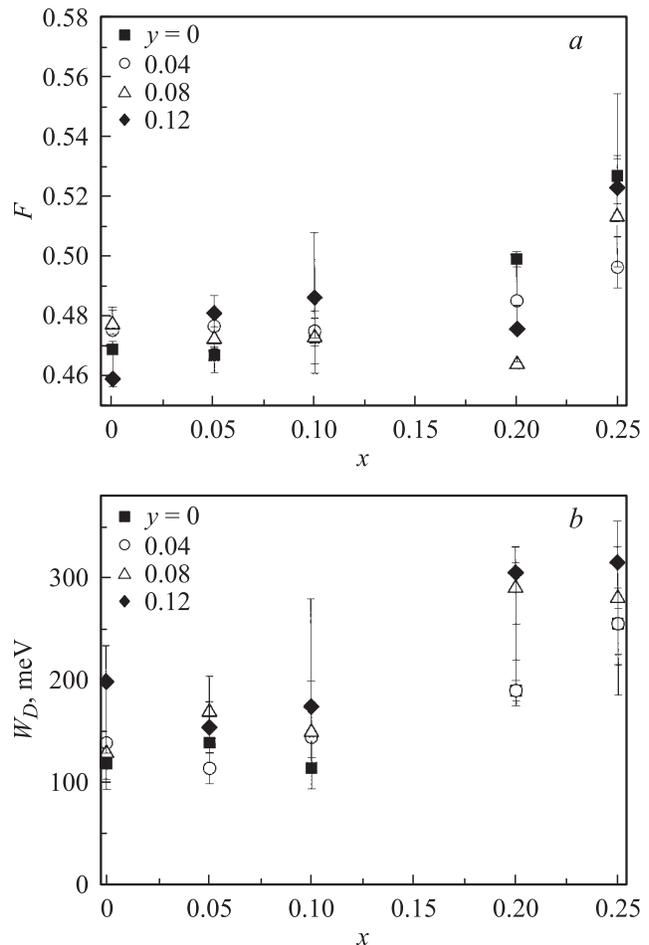
Зависимости критической температуры от концентрации примесей для исследованной системы представлены на рис. 3. Видно, что введение как иттрия, так и кобальта приводит к уменьшению  $T_c$ . При этом, если в случае замещения  $Co \rightarrow Cu$  во всем исследованном диапазоне легирования зависимость  $T_c(y)$  является линейной, то в случае замещения  $Y \rightarrow Ca$  наблюдаются два различных участка на зависимости  $T_c(x)$ : слабое уменьшение  $T_c$  при  $x \leq 0.1$ , которое при  $x \geq 0.1$  сменяется более сильным подавлением сверхпроводящих свойств.

### 3. Анализ экспериментальных данных и интерпретация результатов

Модель узкой зоны, в рамках которой проводился анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс для исследованной системы, подробно описана

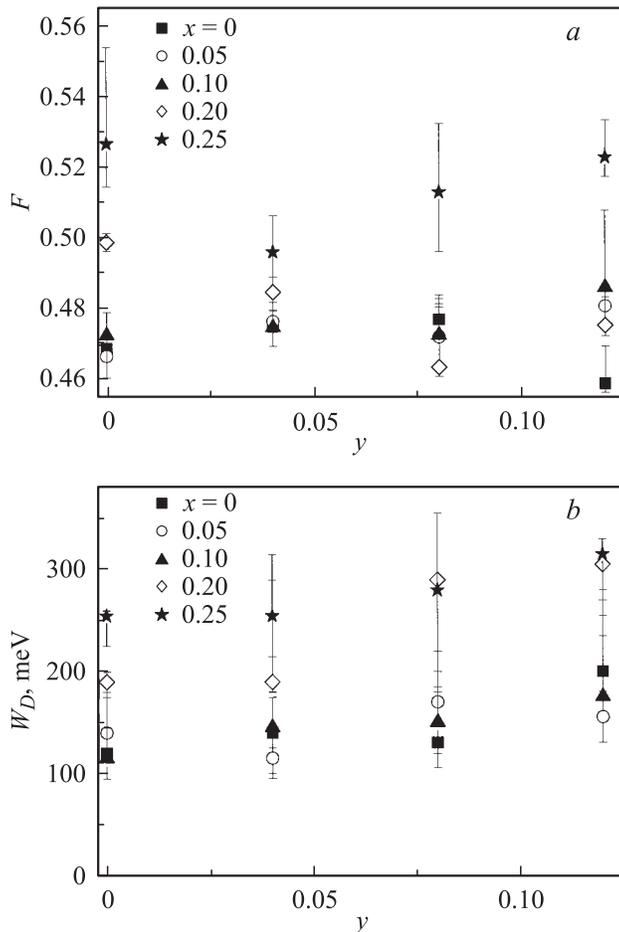
в работе [14]. Основное положение данной модели — наличие в зонном спектре ВТСП-материалов узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми, в результате чего основной вклад в процессы переноса вносят именно носители заряда, находящиеся в области этого пика. Модель узкой зоны позволяет получить аналитические выражения для температурных зависимостей кинетических коэффициентов, используя три модельных параметра ( $F$  — степень заполнения зоны электронами, равная отношению полного числа электронов  $n$  к числу состояний в зоне ( $F = n/N$ ),  $W_D$  — полная эффективная ширина зоны,  $W_\sigma$  — ширина зоны „по проводимости“ в случае симметричной зоны и четыре (с учетом дополнительного параметра  $b$  — параметра степени асимметрии зоны) в случае асимметричной зоны. Варьируя эти параметры и добиваясь наилучшего согласия экспериментальных и расчетных температурных зависимостей коэффициента термоэдс, можно определить их значения для каждого из исследуемых образцов и проследить за их трансформацией при различных отклонениях от стехиометрии [14].

Вид зависимостей  $S(T)$  для  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ , как и результаты, полученные ранее для других беспечочечных ВТСП-систем [14,17,18], указывают на то, что для анализа коэффициента термоэдс в исследуемой системе необходимо привлечение предположения о слабой асимметрии проводящей зоны. Необходимо отметить, что при использовании симметричной модели узкой зоны набор модельных параметров для конкретного образца определяется по зависимости  $S(T)$  однозначно [14]. Введение четвертого параметра  $b$  ведет к расширению диапазона возможного варьирования остальных параметров, что может приводить к неоднозначности их определения. Чтобы оценить степень этой неоднозначности, расчет параметров зонного спектра для каждой экспериментальной зависимости  $S(T)$  осуществлялся многократно при фиксированных значениях либо параметра  $C = W_\sigma/W_D$ , либо параметра  $b$ . Это позволило определить возможный диапазон изменения данных параметров, который составил 0.2–0.4 для параметра  $C$  и  $-(0.03-0.07)$  для параметра  $b$ . На основе полученных результатов были проведены расчеты для каждого образца с целью получения всех возможных наборов модельных параметров, позволяющих удовлетворительно описать экспериментальные зависимости  $S(T)$ , полученные для этого образца. Таким образом, для каждого конкретного образца был определен возможный диапазон варьирования каждого из четырех параметров. Величина этого диапазона может, таким образом, рассматриваться как погрешность в определении значений параметров модели, возникающая при учете асимметрии проводящей зоны. На рис. 1, 2 линиями показаны расчетные кривые  $S(T)$ , полученные в случае оптимальных значений модельных параметров и демонстрирующие степень согласия с экспериментальными данными.



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами (a) и полной эффективной ширины проводящей зоны (b) в  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  для случая замещения  $Y \rightarrow Ca$ .

Результаты расчетов для концентрационных зависимостей степени заполнения зоны электронами  $F$  и ее эффективной ширины  $W_D$  представлены на рис. 4, 5 (с указанием погрешности в их определении). Видно, что замещение  $Y \rightarrow Ca$  в целом приводит к росту значений  $F$  (при этом зависимость  $F(x)$  является нелинейной), причем скорость возрастания значения  $F$  увеличивается с ростом содержания иттрия, в то время как при замещении  $Co \rightarrow Cu$  зависимость  $F(y)$  является немонотонной (рис. 4, a и 5, a). Что касается параметра  $W_D$ , то, как видно из рис. 4, b и 5, b, обе примеси приводят к его росту. При этом в случае замещения  $Co \rightarrow Cu$  расширение проводящей зоны отчетливо наблюдается уже в области малых концентраций, в то время как для  $Y \rightarrow Ca$  оно становится заметным только при  $x > 0.1$  (при  $x < 0.1$  наблюдается фактически постоянство значения  $W_D$ ). Как указывалось выше, именно до этого значения содержания иттрия на зависимости  $T_c(x)$  наблюдается участок слабого уменьшения критической температуры. Отметим, что значения параметра  $C = W_\sigma/W_D$ , характеризующего степень делокализации состояний в проводящей



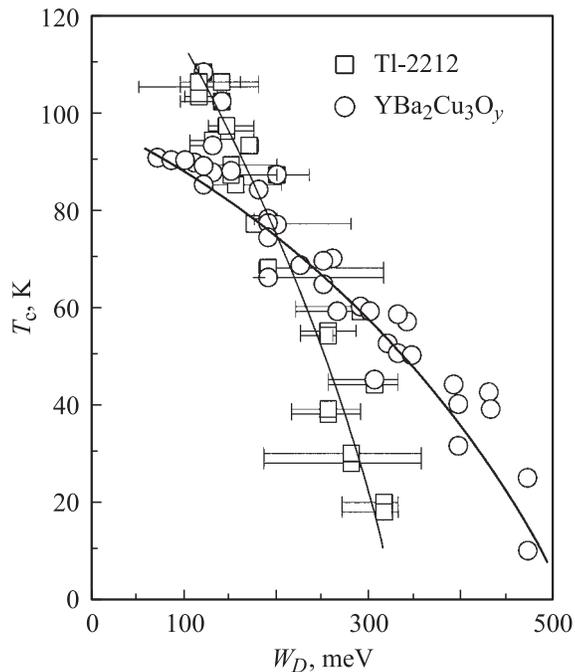
**Рис. 5.** Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами (а) и полной эффективной ширины проводящей зоны (б) в  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_zO_z$  для случая замещения  $Co \rightarrow Cu$ .

зоне, в  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_zO_z$  слабо уменьшаются в случае увеличения уровня легирования как кобальтом, так и иттрием. В целом характер трансформации зонного спектра с ростом уровня легирования аналогичен обнаруженному ранее для других ВТСП-систем [14] и связан, по нашему мнению, с внесением примесями разупорядочения в структуру, приводящего, согласно механизму андерсоновской локализации, к общему расширению проводящей зоны и увеличению доли локализованных состояний на ее краях. В рамках данного механизма обнаруженное более сильное воздействие кобальта на трансформацию проводящей зоны в области малых концентраций по сравнению с замещением  $Y \rightarrow Ca$  может быть объяснено с учетом того, что кобальт, замещая непосредственно медь в плоскостных позициях, оказывает сильное разрушающее действие на проводящую зону, сформированную перекрытием орбиталей меди и кислорода. В результате воздействие кобальта на увеличение эффективной ширины проводящей зоны включает в себя два механизма: разрушение проводящей зоны за

счет замещения кобальтом медь-плоскостных позиций, ответственных за проводимость, и расширение зоны по Андерсону вследствие разупорядочения. Очевидно, что суммирование этих двух механизмов должно уже при малых концентрациях кобальта ( $y \leq 0.1$ ) приводить к более сильному расширению проводящей зоны по сравнению с наблюдаемым для замещения  $Y \rightarrow Ca$ , где единственным механизмом расширения проводящей зоны является механизм андерсоновской локализации состояний.

Обнаруженная динамика степени заполнения зоны электронами может быть объяснена следующим образом. Замещение  $Y \rightarrow Ca$  является неизовалентным, при этом валентность замещаемого элемента является меньшей, чем валентность элемента, его замещающего. Исходя из кристаллохимических соображений такое замещение должно приводить к увеличению числа электронов, что в свою очередь должно способствовать росту  $F$ . Это полностью объясняет растущий вид зависимости  $F(x)$ . Для объяснения ее нелинейности необходимо привлечь высказанное ранее предположение о механизме воздействия кальция на зонный спектр  $YBa_2Cu_3O_y$ . В работах [14,19] был сделан вывод о появлении в проводящей зоне дополнительных „кальциевых“ состояний (что соответствует увеличению значения  $N$  с ростом содержания кальция). Это приводит к появлению дополнительного пика плотности состояний  $D(E)$  и вызывает асимметрию проводящей зоны. По аналогии с иттриевой системой можно предположить, что в случае  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_zO_z$  уменьшение содержания кальция должно приводить к уменьшению числа состояний в зоне. В результате на зависимость  $F(x)$  в случае замещения  $Ca \rightarrow Y$  должны оказывать влияние одновременно два фактора: увеличение числа электронов и уменьшение числа состояний в зоне. Ясно, что в таком случае зависимость  $F(x)$  должна быть нелинейной, причем ее наклон должен именно увеличиваться с ростом содержания иттрия, что и соответствует результатам расчетов.

Обратимся теперь к объяснению данных, полученных для случая замещения  $Co \rightarrow Cu$ . Очевидно, что замещение  $Co \rightarrow Cu$ , как и в случае  $Y \rightarrow Ca$ , приводит к изменению зарядового баланса в решетке за счет внесения в нее кобальтом избыточного заряда (валентность кобальта выше, чем у замещаемой им меди) и, следовательно, ведет к увеличению  $n$ , что должно способствовать росту значения  $F$ . Однако, как следует из расчетов, последовательного увеличения значения  $F$  не происходит — зависимость  $F(y)$  имеет немонотонный вид. Можно предположить, что в данном случае значительный вклад дает другой эффект, который уже был упомянут выше для интерпретации данных о модификации проводящей зоны, — разрушение проводящей зоны, сформированной перекрытием орбиталей меди и кислорода. Суммарный учет указанных выше двух эффектов и приводит к немонотонному изменению  $F$  в случае замещения  $Co \rightarrow Cu$ .



**Рис. 6.** Корреляционная зависимость  $T_c(W_D)$  для системы  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  в сравнении с данными для легированного  $YBa_2Cu_3O_y$ .

В заключение сопоставим изменение параметров зонного спектра в нормальном состоянии со сверхпроводящими свойствами в исследованном соединении. Как было показано ранее [14], для ВТСП-системы  $YBa_2Cu_3O_y$  при различных катионных замещениях существует универсальная корреляция между значениями  $T_c$  и  $W_D$ . Наличие данной корреляции интерпретировалось ранее как указание на то, что основной причиной подавления сверхпроводящих свойств в иттриевой системе при легировании является расширение проводящей зоны, приводящее к уменьшению значения функции плотности состояний на уровне Ферми  $D(E_F)$ . На основе данных, полученных нами для системы  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ , была построена зависимость  $T_c(W_D)$  для этой системы, приведенная на рис. 6 вместе с аналогичной кривой для  $YBa_2Cu_3O_y$  при различных катионных замещениях [14]. Как видно из рис. 6, зависимость  $T_c(W_D)$  для системы  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  также имеет универсальный характер, однако подавление  $T_c$  при расширении зоны происходит значительно быстрее. Наличие подобной корреляции указывает на то, что в системе  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_z$  (аналогично иттриевым ВТСП) параметры системы носителей заряда в нормальной фазе оказывают непосредственное воздействие на значение критической температуры. Кроме того, отметим, что в рамках используемой нами модели значение  $W_D$  обратно пропорционально величине  $D(E_F)$ . В то же время известно, что в различных предложенных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости значение  $T_c$  должно зависеть (как и в классической теории БКШ) от двух

параметров — значений функции плотности состояний на уровне Ферми и матричного элемента, описывающего взаимодействие, приводящее к спариванию электронов. Следовательно, обнаруженное различие в зависимостях  $T_c(W_D)$  для иттриевых и таллиевых ВТСП позволяет предположить, что в последнем случае неэквивалентное легирование приводит, наряду с падением  $D(E_F)$ , к более сильному уменьшению значения матричного элемента спаривания.

#### 4. Заключение

Таким образом, на основе анализа особенностей электронного транспорта в системе  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  получены следующие результаты.

1) Показано, что модель асимметричной узкой зоны применима к ВТСП таллиевой системы и позволяет определить значения основных параметров зонного спектра для образцов оптимального состава, а также выявить тенденции в их изменении при переходе к слаболегированным составам.

2) Обнаружено, что с увеличением уровня легирования как кобальтом, так и иттрием происходит последовательное расширение зоны, сопровождающееся увеличением доли локализованных носителей заряда. Причиной этой трансформации зонного спектра является механизм андерсоновской локализации состояний, вызванной возрастающей степенью разупорядочения структуры. В случае замещения  $Co \rightarrow Cu$  дополнительный вклад в расширение зоны вносит эффект ее разрушения за счет замещения кобальтом позиций меди, ответственных за проводимость.

3) Сделан вывод об уменьшении числа зонных состояний при замещении в  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$  кальция иттрием. Это позволяет, совместно с учетом эффекта изменения зарядового баланса в решетке, полностью объяснить динамику степени заполнения зоны электронами для замещения  $Ca \rightarrow Y$ .

4) Выявлена корреляция между значениями  $T_c$  и  $W_D$ . Показано, что зависимость  $T_c(W_D)$  в исследованной системе имеет близкий к универсальному характер, однако подавление  $T_c$  при расширении зоны происходит быстрее, чем в случае иттриевой системы, что свидетельствует о более сильном влиянии легирования на значение матричного элемента, описывающего спаривание электронов.

#### Список литературы

- [1] P. Mandal, A. Poddar, P. Choudhury, A.N. Das, B. Ghosh. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **30**, 531 (1992).
- [2] M.A. Tanatar, V.S. Yefanov, V.V. Dyakin. *Physica C* **185–189**, 1247 (1991).
- [3] T. Kaneko, K. Hamada, S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka. *J. Appl. Phys.* **71**, 2347 (1992).

- [4] R. Awad, N.H. Mohammed. *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 35 (2004).
- [5] A. Poddar, B. Bandyopadhyay, B. Chattopadhyay. *Physica C* **390**, 120 (2003).
- [6] Y. Xin, K.W. Wong, C.X. Fan, Z.Z. Sheng, F.T. Chan. *Phys. Rev. B* **48**, 557 (1993).
- [7] C. Martin, J. Hejtmanek, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau. *Physica C* **250**, 235 (1995).
- [8] S.D. Obertelli, J.R. Cooper. *Phys. Rev. B* **46**, 14 928 (1992).
- [9] T. Kaneko, K. Hamada, S. Adachi, H. Yamauchi. *Physica C* **197**, 385 (1992).
- [10] S. Keshri, J.B. Mandal, A. Poddar, A.N. Das, B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **47**, 9048 (1993).
- [11] L. Alcacer, M. Almeida, U. Braun, A.P. Goncalves, S.M. Green, E.B. Lopes, H.L. Luo, C. Politis. *Mod. Phys. Lett. B* **2**, 923 (1988).
- [12] L.S. Yuan, L. Li, Z.D. Lin, H.M. Duan, A.M. Hermann. *Europhys. Lett.* **12**, 641 (1990).
- [13] S.N. Bhatia, P. Chowdhury, S. Gupta, B.D. Padalia. *Phys. Rev. B* **66**, 214 523 (2002).
- [14] V.E. Gasumyants. In: *Advances in condensed matter and materials research. V. 1 / Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N.Y.* (2001). P. 135.
- [15] V. Gasumyants, M. Elizarova. In: 8th Int. workshop „High-temperature superconductors and novel inorganic materials engineering“. Moscow (2004). P. 38.
- [16] A.B. Kaizer, C. Ucher. In: *Advances in Studies of high-temperature superconductors. V. 7/Ed. A.V. Narkikar. Nova Sci. Publ., N.Y.* (1991). P. 353.
- [17] M.V. Elizarova, A.O. Lukin, V.E. Gasumyants. *Physica C* **341–348**, 1825 (2000).
- [18] V.E. Gasumyants, N.V. Ageev, E.V. Vladimirskaia, V.I. Smirnov, A.V. Kazanskiy, V.I. Kaydanov. *Phys. Rev. B* **53**, 905 (1996).
- [19] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, E.V. Vladimirskaia, I.B. Patrina. *Physica C* **341–348**, 585 (2000).