

02

## Механизмы модификации энергетического спектра в высокотемпературных сверхпроводниках висмутовой, таллиевой и ртутной систем под действием легирования и увеличения числа медь-кислородных слоев

© О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц

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

E-mail: vgas@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2011 г.)

Представлены результаты сравнительного исследования особенностей электронного транспорта и сверхпроводящих свойств в беспечочных высокотемпературных сверхпроводниках висмутовой, таллиевой и ртутной систем с различным уровнем и типом легирования, а также числом медь-кислородных слоев. Показано, что модель асимметричной узкой зоны позволяет удовлетворительно описать данные по температурным зависимостям коэффициента термоэдс для всех исследованных систем, что доказывает возможность применения данной модели в качестве универсального метода описания и анализа особенностей электронного транспорта в высокотемпературных сверхпроводниках различных систем. Определены параметры энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе, выявлены общие для различных систем закономерности в трансформации энергетического спектра под действием легирования и роста числа медь-кислородных слоев. Сделаны выводы о характере и механизмах влияния параметров энергетического спектра в нормальном состоянии на сверхпроводящие свойства беспечочных высокотемпературных сверхпроводников в *optimally-doped* и *underdoped* режимах легирования. Показано, что в *underdoped* режиме независимо от типа легирования во всех исследованных системах для фаз с различным числом медь-кислородных слоев зависимость критической температуры от эффективной ширины проводящей зоны имеет характер, близкий к универсальному.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., г/к № П1237).

### 1. Введение

С момента открытия в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости обнаружены системы на основе иттрия, висмута, таллия, ртути, неодима и других, — всего более пятидесяти семейств различных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Для изучения свойств высокотемпературных сверхпроводников, так же как и в случае других материалов, широко применяется метод легирования. Крайне интересными объектами с точки зрения исследования модификации свойств ВТСП-материалов под действием различных способов изменения их состава, в том числе взаимосвязи между параметрами нормального и сверхпроводящего состояния, являются висмутовая  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ , таллиевая  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  и ртутная  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  ВТСП-системы, во многом схожие друг с другом. Во-первых, для них достаточно легко технологически реализуемы различные способы изменения содержания кислорода и, что особенно важно, режимы, позволяющие получать составы с его избыточным содержанием. Это дает возможность проследить за трансформацией свойств при переходе от слаболегированного материала (*underdoped* режим, в ко-

тором наблюдается возникновение и последовательное улучшение сверхпроводящих свойств) к сверхпроводнику с максимальной температурой сверхпроводящего перехода (*optimally-doped* режим) и далее в область сильного легирования (*overdoped* режим, в котором наблюдается подавление, а затем и полное исчезновение сверхпроводимости). Во-вторых, наличие в рамках каждого из этих ВТСП-семейств фаз с различным числом медь-кислородных слоев  $n$  позволяет провести сравнительный анализ изменения их свойств как в нормальном, так и в сверхпроводящем состоянии при наращивании числа слоев  $\text{CuO}_2$ , которые, как известно, являются основным структурным элементом, ответственным за наличие эффекта высокотемпературной сверхпроводимости. Оба эти направления являются весьма важными с точки зрения получения информации о генезисе зоны, ответственной за проводимость, и о связи параметров системы носителей заряда в нормальной фазе со сверхпроводящими свойствами в ВТСП-соединениях.

В литературе представлен огромный объем экспериментальных данных о модификации свойств ВТСП висмутовой, таллиевой и ртутной систем под действием различных отклонений от оптимальных составов, однако механизмы, приводящие к этой модификации в

underdoped и overdoped режимах, так же как и условия, выполнение которых необходимо для реализации оптимальных сверхпроводящих свойств для той или иной ВТСП-системы, до сих пор остаются неясными. В частности, остается нерешенным вопрос о характере и механизме влияния легирования различного типа на особенности электронного транспорта в этих соединениях, а экспериментальные данные для каждой из вышеуказанных систем не систематизированы. Авторы большинства работ ограничиваются лишь качественным анализом влияния легирования на поведение кинетических коэффициентов. В то же время известно, что именно количественный анализ особенностей температурных и концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов в рамках тех или иных модельных представлений может служить надежным источником информации об особенностях строения и трансформации энергетического спектра, необходимой для понимания механизма проводимости в ВТСП-соединениях. Одной из моделей, позволяющих на основе такого анализа получать данные о параметрах энергетического спектра и системы носителей заряда, является модель узкой зоны [1,2]. Возможность и правомерность использования данной модели для описания и анализа электронного транспорта в ВТСП различных систем была неоднократно продемонстрирована как в наших работах, так и в работах других авторов.

В связи с вышеизложенным, целями данной работы являлись: систематизация данных об особенностях электронного транспорта в ВТСП на основе висмута, таллия и ртути; подтверждение возможности применения модели узкой зоны в качестве универсального метода описания электронного транспорта в ВТСП различных систем; получение на ее основе систематических данных о модификации свойств нормального состояния под действием легирования и при увеличении числа медь-кислородных слоев в исследованных соединениях; сравнительный анализ результатов и выявление общих особенностей в формировании энергетического спектра и механизмах его трансформации, характерных для ВТСП висмутовой, таллиевой и ртутной систем; выяснение характера и механизмов влияния параметров энергетического спектра в нормальном состоянии на сверхпроводящие свойства данных соединений.

## 2. Экспериментальные данные для анализа

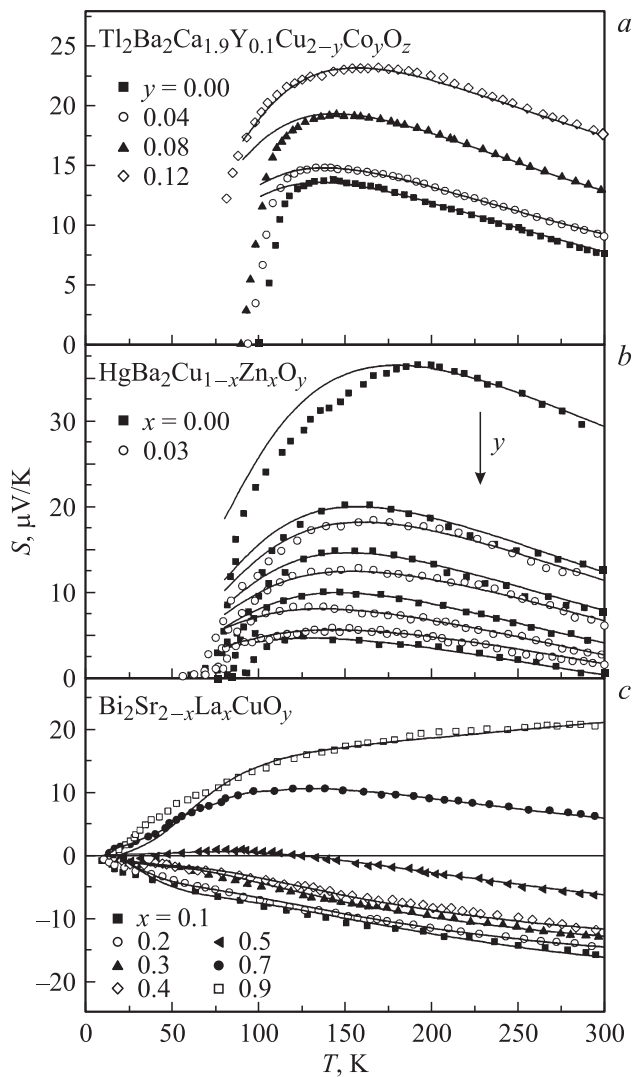
В качестве исходных данных для проведения анализа нами были использованы доступные в литературе экспериментальные результаты о температурных зависимостях коэффициента термоэдс  $S$  для ВТСП следующих систем:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [3–5],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$  [6–8],  $(\text{Bi, Pb})_2(\text{Sr, La})_2\text{CuO}_y$  [9],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $R = \text{Y, Pr, Gd}$ ) [10–12],  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  [13],

$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [13,14],  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [15–20],  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $R = \text{Y, Pr}$ ) [21,22],  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  [23],  $\text{Tl}_{1.7}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$  [18],  $\text{Tl}_{1.7}\text{Ba}_2\text{Ca}_{3.3}\text{Cu}_4\text{O}_y$  [24],  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [25],  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_y$  [26],  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_y$  [27,28],  $\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  [29]. В большинстве случаев образцы были изготовлены авторами указанных работ по стандартной для каждой из перечисленных ВТСП-систем технологии и являлись керамическими. Исключение составляли монокристаллические образцы систем  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $R = \text{Pr, Gd}$ ) [12],  $(\text{Bi, Pb})_2(\text{Sr, La})_2\text{CuO}_y$  [9] и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [3], изготовленные методами направленной кристаллизации или зонной плавки. Изменение кислородного состава образцов достигалось путем использования различных режимов заключительного отжига. Во всех случаях однофазность образцов и их кристаллическая структура контролировались авторами указанных работ при помощи рентгенофазового анализа и/или дифракции нейтронов.

В результате в нашем распоряжении были экспериментальные данные, полученные для легированных образцов фаз с различным числом слоев  $\text{CuO}_2$  для трех семейств бесцепочечных ВТСП: висмутового, таллиевое и ртутное. При этом в рамках каждой из фаз этих семейств существовали большие наборы образцов как с различным уровнем и типом катионного легирования, так и с различным содержанием кислорода.

## 3. Особенности модификации зависимостей $S(T)$ и сверхпроводящих свойств

Для перечисленных выше образцов различных систем были проанализированы температурные зависимости  $S(T)$ . Во всех случаях как их вид, так и характер их трансформации при переходе от optimally-doped режима к слаболегированным или сильнолегированным составам обладают особенностями, общими для всех трех исследованных ВТСП-семейств. Так, для образцов с уровнем легирования, близким к оптимальному, на зависимостях  $S(T)$  наблюдается выраженный максимум при температуре выше температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ , а также протяженный участок практически линейного падения коэффициента термоэдс с ростом температуры. При переходе в underdoped режим (с увеличением уровня катионного легирования или дефицита кислорода) линейность зависимостей  $S(T)$  постепенно пропадает, максимум на кривой  $S(T)$  размывается и смещается в область более высоких температур, а значение коэффициента термоэдс при 300 К  $S_{300}$  последовательно возрастает. Описанные особенности хорошо демонстрируют данные для образцов систем  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$  с различным содержанием кобальта и  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_y$  с различным содержанием



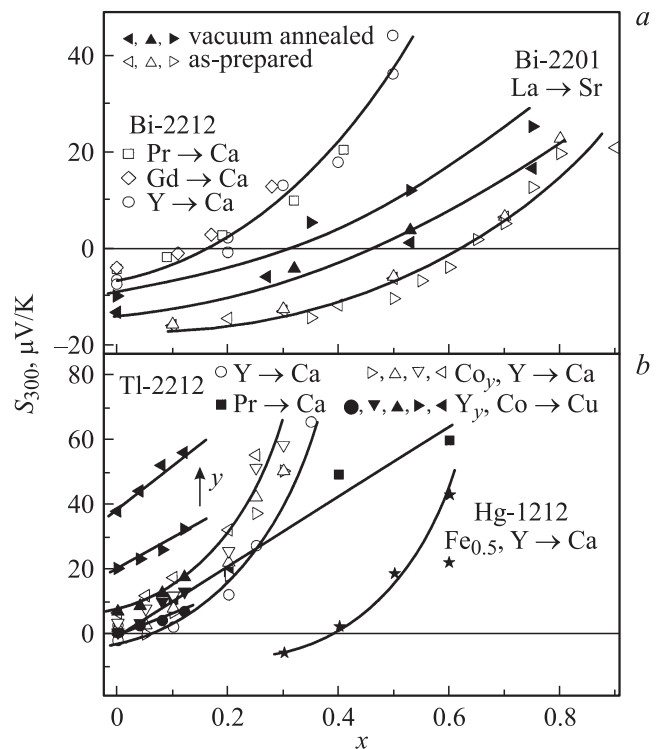
**Рис. 1.** Трансформация зависимостей  $S(T)$  в underdoped режиме для образцов  $Tl_2Ba_2Ca_{1.9}Y_{0.1}Cu_{2-y}Co_yO_z$  с различным содержанием кобальта (a);  $HgBa_2Cu_{1-x}Zn_xO_y$  с различным содержанием кислорода (b) и в overdoped режиме для образцов  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_y$  с различным содержанием лантана (c). Символы — эксперимент, линии — расчет по модели узкой зоны.

кислорода, представленные на рис. 1, a и b соответственно.

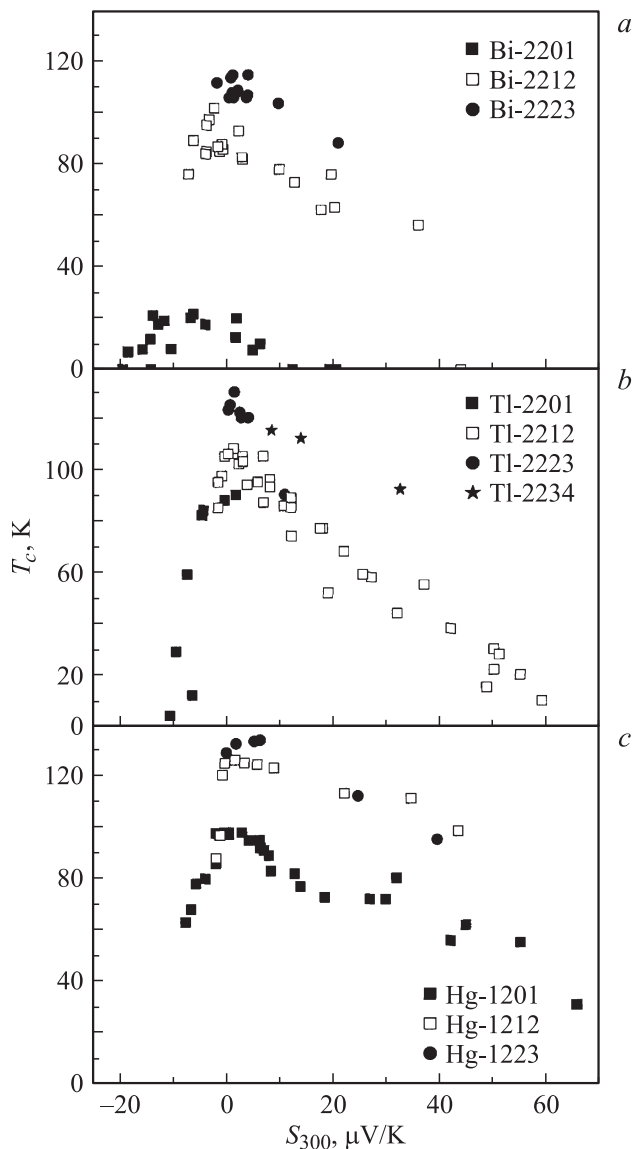
При переходе в overdoped режим линейные зависимости  $S(T)$  несколько искажаются, а наблюдаемый на них для optimally-doped составов максимум пропадает. При этом значение  $S_{300}$  последовательно уменьшается и достигает  $-(10-15)\mu V/K$ . Описанные особенности иллюстрируются данными о модификации зависимостей  $S(T)$  при уменьшении содержания лантана в образцах системы  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_y$ , приведенными на рис. 1, c.

Рассмотрим более подробно влияние различных типов катионных замещений на абсолютные значения коэффициента термоэдс в исследованных системах. Концентрационные зависимости значения  $S_{300}$  для образцов висму-

товой, таллиевой и ртутной систем различного состава представлены на рис. 2. Видно, что для всех систем наблюдается последовательный рост значения коэффициента термоэдс при увеличении уровня легирования, что свидетельствует об уменьшении числа подвижных носителей заряда (дырок) и согласуется с кристаллохимическими соображениями (во всех случаях валентность замещающего элемента выше, чем у замещаемого:  $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$ ;  $Y^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ ,  $Co^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$ ). При этом зависимость  $S_{300}(x)$  с увеличением уровня легирования имеет различный характер в зависимости от типа легирования, числа медь-кислородных слоев, а также специфики рассматриваемой системы. Так, в случаях двойного легирования системы Tl-2212 иттрием и кобальтом при фиксированном содержании последнего, а также одиночных замещений иттрием, празеодимом или гадолинием кальция в системе Bi-2212, иттрием кальция в системах Tl-2212 и Hg-1212 и стронцием лантана в системе Bi-2201 наблюдается сверхлинейный рост значений  $S_{300}$ , при этом скорость этого роста увеличивается в таллиевой системе несколько быстрее, чем в ртутной, и существенно сильнее, чем в висмутовой. В то же время в случаях двойного легирования системы Tl-2212 иттрием и кобальтом при фиксированном содержании первого, а также одиночного легирования празеодимом системы Tl-2212 наблюдается линейное увеличение значения  $S_{300}$ .



**Рис. 2.** Зависимость значения коэффициента термоэдс при  $T = 300$  К от содержания примесей в системах  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_y$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}(Pr,Gd,Y)_xCu_2O_y$  (a) и  $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}(Pr,Y)_xCu_2O_y$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_{1-y}Y_yCu_{2-x}Co_xO_z$ ,  $Hg_{0.5}Fe_{0.5}Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_y$  (b).



**Рис. 3.** Зависимость критической температуры от значения  $S_{300}$  для различных фаз висмутовых (a), таллиевых (b) и ртутных (c) ВТСП.

Кроме того, сравнение степени влияния легирования в различных фазах висмутовой системы показывает, что, несмотря на одинаковое соотношение валентностей замещающего и замещаемого элементов, скорость роста значения  $S_{300}$  при легировании фазы Bi-2201 лантаном меньше, чем в случае легирования фазы Bi-2212 иттрием, празеодимом или гадолинием (рис. 2, a).

При исследовании модификации свойств нормального и сверхпроводящего состояний под действием легирования различного типа в ВТСП-соединениях трех семейств использование содержания конкретной примеси для проведения сравнительного анализа результатов становится невозможным. По этой причине в качестве универсального критерия уровня легирования нами было выбрано значение  $S_{300}$ , являющееся, согласно

анализу всех имеющихся данных, общим (для систем с различными замещениями) параметром, определяющим степень отклонения состава исследованных образцов от оптимально легированных. Optimally-doped образцами считались те, для которых значения  $S_{300}$  находились в интервале от  $-2$  до  $10 \mu\text{V/K}$ . Образцы, для которых значение  $S_{300}$  было выше или ниже этих значений, относились к группам underdoped или overdoped соответственно.

На рис. 3 представлена зависимость температуры сверхпроводящего перехода для различных фаз висмутовой, таллиевой и ртутной систем от значения  $S_{300}$ . Видно, что во всех случаях зависимость  $T_c(S_{300})$  имеет немонотонный характер. Для каждой из фаз всех исследованных систем в optimally-doped режиме (при  $S_{300} = -2-10 \mu\text{V/K}$ ) наблюдаются наибольшие значения  $T_c$ , а максимум на зависимости  $T_c(S_{300})$  во всех случаях находится примерно при  $S_{300} = 0$ . При переходе к underdoped или overdoped составам (что соответствует увеличению или уменьшению значения  $S_{300}$  соответственно) происходит ухудшение сверхпроводящих свойств, хотя и в различной степени для различных систем. Также видно, что падение критической температуры в overdoped режиме происходит с большей скоростью, чем в underdoped режиме. Отметим также, что в случае наличия одного слоя  $\text{CuO}_2$  для фазы Bi-2201 максимально достигаемое значение  $T_c$  составляет  $\sim 22 \text{ K}$ , в то время как для фаз Tl-2201 и Hg-1201 оно значительно выше —  $90$  и  $98 \text{ K}$  соответственно. Столь сильного различия в максимальном значении  $T_c$  для фаз различных систем с большим числом медь-кислородных слоев не наблюдается. Кроме этого, необходимо отметить наблюдаемый для всех исследованных систем рост максимального значения критической температуры с увеличением числа медь-кислородных слоев при  $n \leq 3$ , а также его уменьшение при дальнейшем увеличении  $n$  в случае таллиевой системы (фаза Tl-2234). Отметим, что многочисленные проведенные ранее исследования свидетельствуют о том, что в случае optimally-doped образцов висмутовой и ртутной ВТСП-систем значение критической температуры при  $n > 3$  также уменьшается.

#### 4. Анализ экспериментальных данных

Все экспериментальные данные по температурным зависимостям коэффициента термоэдс для различных фаз легированных беспечочных ВТСП висмутовой, таллиевой и ртутной систем были проанализированы в рамках модели узкой зоны [1,2]. Основное положение этой модели — наличие в энергетическом спектре ВТСП-материалов узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$ , 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 в случае симметричной зоны три модельных параметра:  $F$  — степень заполнения зоны электронами, равная отношению полного числа электронов к числу состояний в зоне,  $W_D$  — полная эффективная ширина зоны и  $W_\sigma$  — ширина зоны „по проводимости“ (при этом отношение  $C \equiv W_\sigma/W_D$  характеризует степень локализации носителей заряда). При наличии незначительной асимметрии зоны должен дополнительно использоваться четвертый параметр  $b$ , характеризующий степень этой асимметрии. Варьируя перечисленные параметры и добываясь наилучшего согласия экспериментальных и расчетных кривых  $S(T)$ , можно определить их значения для каждого из исследуемых образцов и затем проследить за их трансформацией при различных способах изменения состава [2].

Как отмечено выше, вид зависимостей  $S(T)$  для исследованных в данной работе систем характерен для всего класса беспечочечных ВТСП. Полученные нами ранее результаты [2,30–33] указывают на то, что анализ экспериментальных данных в данном случае необходимо проводить в рамках модели асимметричной зоны. Необходимо отметить, что при использовании симметричной модели значения всех трех модельных параметров для конкретного образца определяются по зависимости  $S(T)$  однозначно [2]. Введение четвертого параметра  $b$  ведет к расширению диапазона возможного варьирования остальных параметров, что может приводить к неоднозначности их определения. Чтобы определить степень этой неоднозначности, расчет параметров энергетического 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 0.2–0.5 для параметра  $C$  и  $-(0.03–0.07)$  для параметра  $b$ . На основе этих результатов для каждого образца были проведены дополнительные расчеты с целью получения всех возможных наборов модельных параметров, позволяющих удовлетворительно описать конкретную экспериментальную зависимость  $S(T)$ . Таким образом, для каждого из образцов был определен возможный диапазон варьирования каждого из четырех параметров. Величина этого диапазона может рассматриваться как погрешность в определении значений параметров модели, возникающая при учете асимметрии проводящей зоны. По этой причине ниже при обсуждении влияния уровня легирования на параметры нормального состояния в исследованных системах мы будем приводить не только значения модельных параметров, соответствующие расчетной кривой  $S(T)$ , дающей наилучшее согласие с экспериментом, но и возможный диапазон их варьирования.

Для демонстрации полученного согласия результатов расчетов с экспериментальными данными на рис. 1 для всех представленных образцов исследованных систем приведены расчетные зависимости, соответствующие оптимальным значениям модельных параметров.

## 5. Трансформация энергетического спектра с ростом числа медь-кислородных слоев

Перейдем к обсуждению и интерпретации полученных результатов. Прежде всего отметим, что, согласно проведенным расчетам, значения основных параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в *optimally-doped* образцах всех исследованных систем близки друг к другу, а также к значениям, характерным для иттриевых ВТСП [1,2]. Заполнение зоны электронами несколько меньше половинного, значения  $F$  составляют  $F \approx 0.43–0.48$ , полная эффективная ширина проводящей зоны находится в диапазоне  $W_D \approx 50–210$  meV, а значения параметра  $C$  лежат в диапазоне  $C = 0.2–0.45$ . Для всех исследованных систем характерно наличие незначительной асимметрии проводящей зоны — величина параметра  $b$  составляет  $b = -(0.02–0.05)$ . Эти результаты свидетельствуют об общности принципиальных особенностей строения энергетического спектра в ВТСП-соединениях рассматриваемых систем.

Проанализируем тенденции в трансформации энергетического спектра с ростом числа медь-кислородных слоев в сравнении с данными об изменении сверхпроводящих свойств. Степень заполнения зоны электронами слабо зависит как от значения  $n$ , так и от конкретной рассматриваемой системы и составляет около 0.5. В отличие от этого, значение эффективной ширины проводящей зоны увеличивается при переходе к фазам с большим  $n$  для каждого из исследованных ВТСП-семейств (см. таблицу). Единственным исключением является фаза Bi-2201, значения  $W_D$  для которой несколько выше, чем для фазы Bi-2212. Ранее было отмечено, что система Bi-2201 выделяется и по своим сверхпроводящим свойствам — значение  $T_c$  в ней крайне мало по сравнению с таллиевыми и ртутными ВТСП с одним слоем  $\text{CuO}_2$ , в то время как при  $n = 2, 3$  различия в  $T_c$  для различных беспечочечных ВТСП-семейств являются не столь значительными. Можно предположить, что оба этих фактора связаны с наличием дополнительных особенностей в структуре энергетического спектра именно этого соединения. Что касается всех остальных случаев, то, по нашему мнению, на модификацию структуры проводящей зоны при увеличении числа слоев  $\text{CuO}_2$  оказывают влияние два альтернативных механизма (рис. 4).

С одной стороны, увеличение числа медь-кислородных слоев, формирующих проводящую зону, приводит к расширению и общему возрастанию пика плотности состояний  $D(E)$ , следствием чего является увеличение значения  $D(E_F)$  (рис. 4, *a*). С другой стороны, разупорядочение решетки, возникающее вследствие возрастания степени дефектности структуры при переходе от фаз с  $n = 1$  к фазам с большим  $n$ , приводит к расширению зоны за счет реализации механизма андерсоновской локализации состояний на ее краях (рис. 4, *b*), след-

Диапазоны значений эффективной ширины проводящей зоны в optimally-doped образцах для фаз с различным числом медь-кислородных слоев

Число слоев CuO <sub>2</sub> <i>n</i>	<i>W<sub>D</sub></i> , meV		
	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub><i>n</i>-1</sub> Cu <sub><i>n</i></sub> O <sub><i>y</i></sub>	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub><i>n</i>-1</sub> Cu <sub><i>n</i></sub> O <sub><i>y</i></sub>	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub><i>n</i>-1</sub> Cu <sub><i>n</i></sub> O <sub><i>y</i></sub>
1	95–200	50–145	70–140
2	60–140	80–170	80–190
3	110–170	80–180	90–210
4	–	120–190	–

ствием чего является уменьшение значения  $D(E_F)$ . При  $n \leq 3$  первый эффект оказывается более существенным, в результате чего значения  $D(E_F)$  и, соответственно,  $T_c$  возрастают. При переходе к фазам с  $n > 3$  преобладающим становится второй эффект. В результате, несмотря на относительный рост пика плотности состояний вследствие участия в его формировании большего числа медь-кислородных слоев, расширение зоны (см. таблицу, фаза Tl-2234), вызванное ростом числа структурных дефектов, приводит к общему падению значений  $D(E_F)$  и, соответственно,  $T_c$ , что и наблюдается в эксперименте (рис. 3, *b*, фаза Tl-2234). Хотя данные об изменении энергетических размеров зоны в случае  $n > 3$  получены нами только для таллиевой системы, аналогичный характер зависимостей критической температуры от числа медь-кислородных слоев  $T_c(n)$  для висмутовых, таллиевых и ртутных ВТСП, отмеченный выше, а также сходство кристаллического строения этих систем позволяют утверждать, что соотношение между

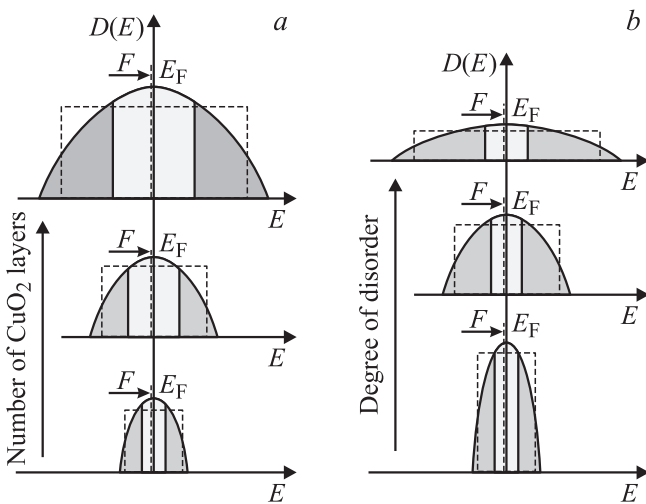
степенью влияния указанных механизмов на параметры энергетического спектра и значение  $T_c$  в висмутовых и ртутных сверхпроводниках является таким же, как и установленное для таллиевых ВТСП.

### 6. Трансформация энергетического спектра в underdoped режиме

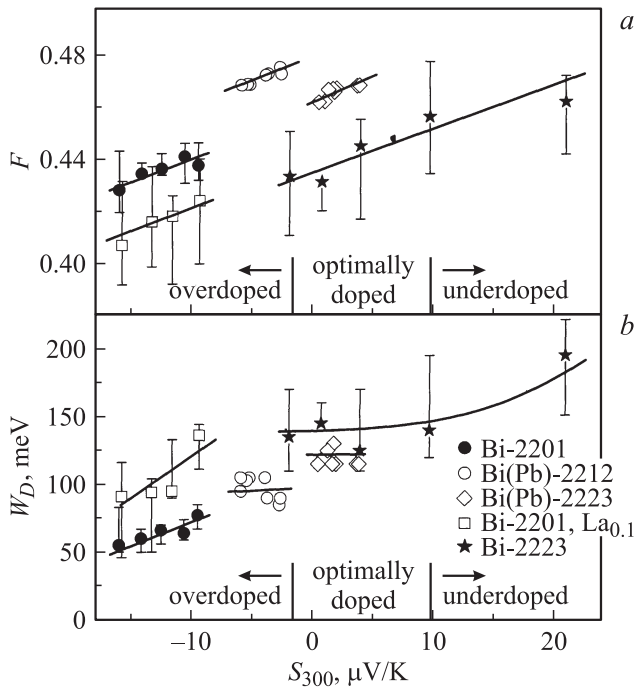
Рассмотрим теперь характер модификации энергетического спектра исследованных систем при переходе к неоптимальным составам. В рамках изложенной выше методики были проанализированы экспериментальные данные по температурным зависимостям коэффициента термоэдс для всех слаболегированных (underdoped) и сильнолегированных (overdoped) образцов исследованных систем, и определены значения всех модельных параметров.

Обратимся сначала к результатам, полученным для underdoped режима. При переходе от optimally-doped составов в этот диапазон легирования во всех исследованных системах наблюдается рост значений  $F$  (рис. 5–9). Этот факт отражает донорное действие как дефицита кислорода, так и исследованных катионных замещений, что соответствует кристаллохимическим соображениям. Действительно, уменьшение содержания кислорода (являющегося в решетке всех ВТСП единственным анионом) или увеличение содержания неизоэлектронных примесей, валентность которых больше валентности замещаемого элемента (замещения  $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$  или  $Pr^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ ), приводят к однотипному нарушению зарядового баланса в решетке, которое должно вызывать увеличение числа свободных электронов, что и является причиной обнаруженного роста значений  $F$ .

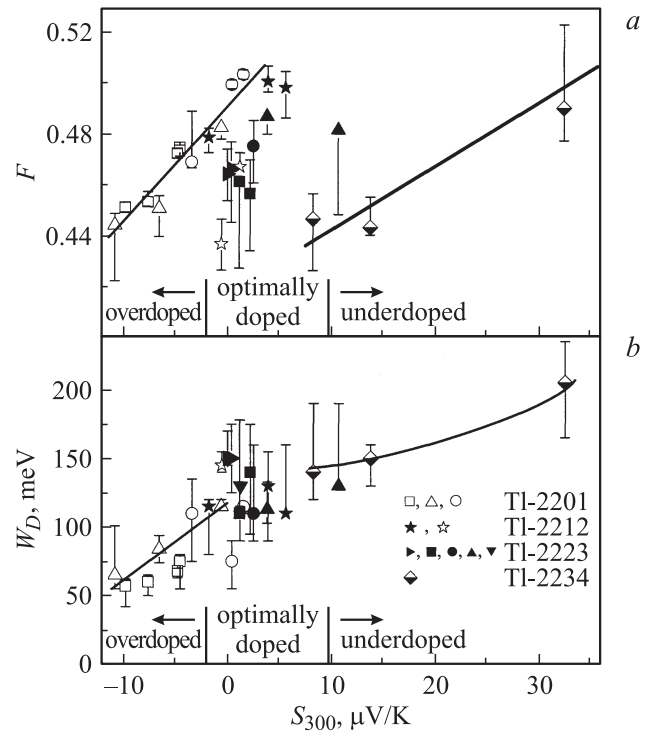
Однако увеличение значений  $F$  происходит по-разному в случае легирования различного типа. Так, при увеличении кислородного дефицита (фазы Bi-2223, Tl-2234, Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223) и частичной замене стронция лантаном (фаза Bi-2201) зависимости  $F(S_{300})$  близки к линейным (рис. 5–7, 9). В то же время, в случаях одиночных замещений  $Y, Pr \rightarrow Ca$  и  $Gd \rightarrow Ca$  в фазе Bi-2212 (не показано на рисунках),  $Y, Pr \rightarrow Ca$  в фазе Tl-2212 и  $Y \rightarrow Ca$  в системе  $Hg_{0.5}Fe_{0.5}Sr_2CaCu_2O_y$ , а также одновременных двойных замещений  $Y \rightarrow Ca, Co \rightarrow Cu$  в фазе Tl-2212 они являются нелинейными,



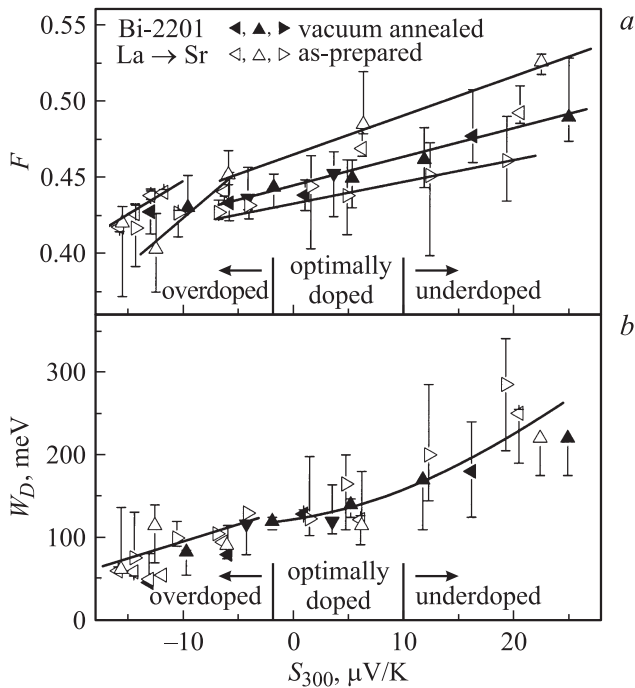
**Рис. 4.** Два механизма модификации структуры энергетического спектра в исследованных ВТСП-соединениях: увеличение и расширение пика плотности состояний при росте числа медь-кислородных слоев (*a*) и расширение зоны, сопровождающееся локализацией состояний на ее краях, при увеличении степени дефектности структуры (*b*). Закрашенные области соответствуют локализованным состояниям, прямоугольниками показана аппроксимация функции плотности состояний, используемая в модели узкой зоны.



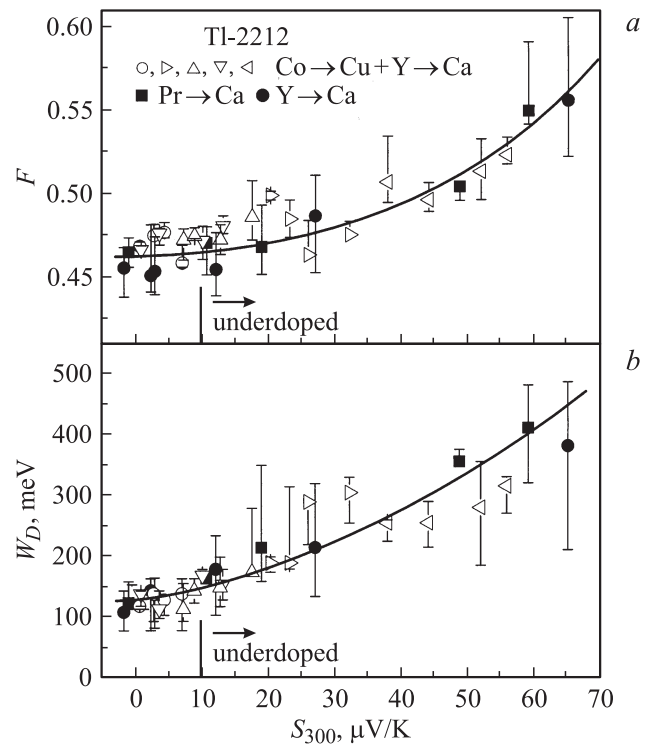
**Рис. 5.** Зависимость степени заполнения (a) и эффективной ширины зоны (b) от уровня легирования для образцов фаз Bi-2201, Bi-2212 и Bi-2223, а также системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_y$  с различным содержанием кислорода.



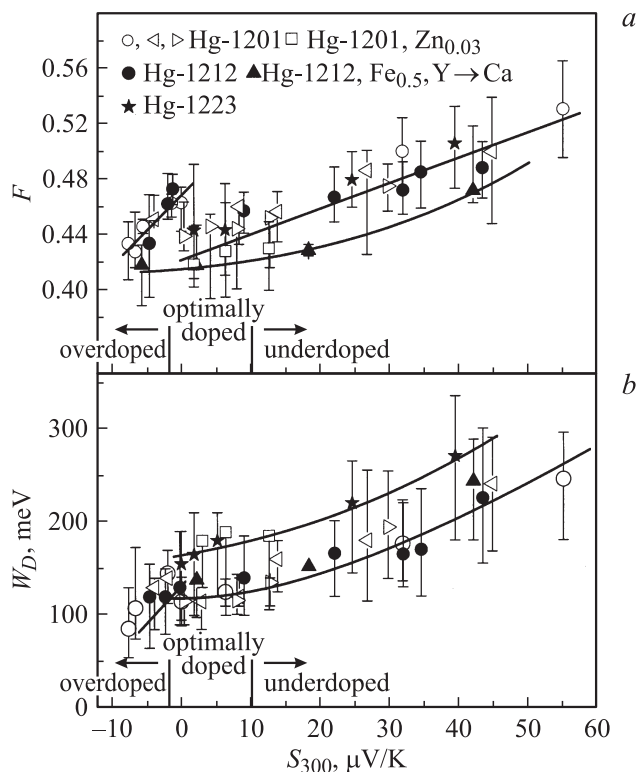
**Рис. 7.** Зависимость степени заполнения (a) и эффективной ширины зоны (b) от уровня легирования для образцов фаз Tl-2201, Tl-2212, Tl-2223 и Tl-2234 с различным содержанием кислорода.



**Рис. 6.** Зависимость степени заполнения (a) и эффективной ширины зоны (b) от уровня легирования для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$  с различным содержанием лантана.



**Рис. 8.** Зависимость степени заполнения (a) и эффективной ширины зоны (b) от уровня легирования для образцов фазы Tl-2212 в случае замещений (Y,Pr) $\rightarrow$ Ca, а также двойных замещений Co $\rightarrow$ Cu и Y $\rightarrow$ Ca.



**Рис. 9.** Зависимость степени заполнения (a) и эффективной ширины зоны (b) от уровня легирования для образцов фаз Hg-1201, Hg-1212 и Hg-1223 и системы  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_y$  с различным содержанием кислорода, а также системы  $\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  с различным содержанием иттрия.

причем скорость возрастания значения  $F$  увеличивается с ростом значения  $S_{300}$ , т.е. с увеличением содержания примесей (рис. 8–9). Отметим, что во всех перечисленных случаях замещаемым элементом является кальций.

Объяснение обнаруженной нелинейности зависимостей  $F(S_{300})$  в указанных выше системах возможно с привлечением высказанного нами ранее предположения о механизме воздействия примеси кальция на энергетический спектр ВТСП системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . В работах [2,34] был сделан вывод о внесении данной примесью состояний в проводящую зону, что приводит к появлению в ней дополнительного пика функции плотности состояний  $D(E)$  и вызывает появление асимметрии проводящей зоны и последовательное увеличение ее степени. По аналогии с иттриевой системой можно предположить, что в случае висмутовых, таллиевых и ртутных систем кальций также участвует в формировании проводящей зоны, и при уменьшении его содержания происходит уменьшение числа зонных состояний. В результате на зависимость  $F(S_{300})$  в случае замещений  $\text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd} \rightarrow \text{Ca}$  должны оказывать влияние одновременно два фактора: увеличение числа электронов (за счет увеличения содержания примеси с большей валентностью) и уменьшение числа состояний в зоне (за счет уменьшения содержания кальция). Ясно, что в таком случае

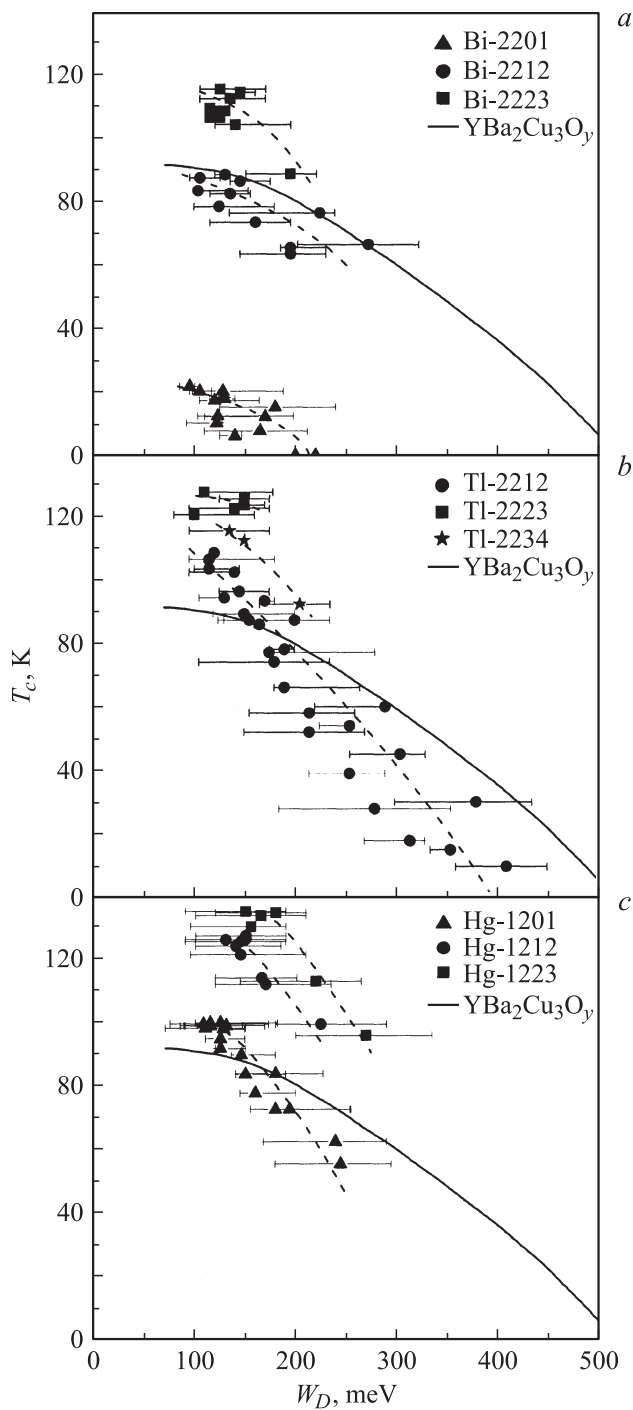
зависимость  $F(S_{300})$  должна быть нелинейной, причем ее наклон должен именно увеличиваться с ростом уровня легирования, что и соответствует результатам наших расчетов.

Проанализируем теперь изменение энергетических размеров проводящей зоны. Увеличение дефицита кислорода (фазы Bi-2223, Tl-2234, Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223), а также содержания всех исследованных неизоэлектронных катионных замещений приводят к расширению проводящей зоны (рис. 5–9). Отметим, что согласно результатам наших расчетов одновременно происходит увеличение доли локализованных состояний на ее краях (уменьшение параметра  $C$ ). Отметим также, что степень асимметрии проводящей зоны в underdoped режиме для всех фаз висмутовых, таллиевых и ртутных ВТСП изменяется с ростом уровня легирования достаточно слабо.

Таким образом, в целом обнаруженный характер трансформации энергетического спектра в ВТСП-системах на основе висмута, таллия и ртути в underdoped режиме является аналогичным и полностью соответствующим выявленному ранее для легированных иттриевых ВТСП [2]. Это дает основание полагать, что и механизм модификации структуры проводящей зоны в этом режиме легирования в исследованных системах и иттриевых ВТСП является одинаковым. Увеличение дефицита кислорода и/или уровня неизоэлектронного легирования приводит к росту степени разупорядочения решетки, хотя и в различной степени. В соответствии с механизмом андерсоновской локализации состояний это вызывает расширение проводящей зоны, сопровождающееся ростом доли локализованных состояний на ее краях. Таким образом, механизм модификации энергетического спектра в underdoped режиме соответствует показанному на рис. 4, b; единственное отличие от случая роста числа слоев  $\text{CuO}_2$  заключается в том, что одновременно с расширением зоны происходит увеличение степени ее заполнения электронами, вследствие чего уровень Ферми несколько смещается вправо по шкале энергий. Оба этих фактора приводят к падению значения  $D(E_F)$ , вызывая тем самым подавление сверхпроводящих свойств в underdoped режиме.

Для выяснения характера влияния параметров нормального состояния на сверхпроводящие свойства исследованных ВТСП-систем нами была проанализирована связь между значениями критической температуры и полной эффективной ширины проводящей зоны в underdoped режиме. Корреляционные зависимости  $T_c(W_D)$  для всех исследованных систем в underdoped режиме приведены на рис. 10 (с указанием погрешностей в определении значений  $W_D$ ) совместно с универсальной кривой, наличие которой было выявлено ранее для легированных ВТСП системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [2]. Представленные результаты позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, независимо от типа легирования во всех исследованных системах для каждой из фаз





**Рис. 10.** Зависимость значения  $T_c$  от эффективной ширины проводящей зоны в underdoped режиме для ВТСП висмутовой (a), таллиевой (b) и ртутной (c) систем.

с различным числом медь-кислородных слоев зависимость  $T_c(W_D)$ , так же и в иттриевых ВТСП, имеет близкий к универсальному характер. Более того, при увеличении  $n$  в рамках каждого из исследованных семейств эта зависимость просто равномерно смещается вверх по шкале критических температур, сохраняя при этом свой вид. Это дает основание утверждать,

что во всех исследованных ВТСП-системах параметры энергетического спектра в нормальной фазе оказывают непосредственное влияние на наблюдаемые экспериментально сверхпроводящие свойства, а подавление сверхпроводимости при увеличении уровня легирования в underdoped режиме происходит, главным образом, вследствие расширения проводящей зоны, вызывающего уменьшение значения  $D(E_F)$ . Во-вторых, как видно из представленных данных, скорость падения  $T_c$  при расширении зоны последовательно увеличивается при переходе от иттриевой системы к висмутовой и далее к таллиевым и ртутным ВТСП (т.е. при увеличении максимального значения критической температуры, наблюдаемого в данной системе). В связи с этим заметим, 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 различных семейств бесцепочечных ВТСП-систем позволяет предположить, что в системах, демонстрирующих более высокие значения критической температуры, увеличение уровня легирования приводит, наряду с падением  $D(E_F)$ , к более сильному уменьшению значения матричного элемента спаривания.

## 7. Трансформация энергетического спектра в overdoped режиме

В заключение обсудим кратко трансформацию энергетического спектра в overdoped режиме. Несмотря на не столь многочисленные по сравнению со случаем underdoped режима данные (представленные обширно только для фаз Bi-2201 в случае избыточного содержания кислорода, а также низкого уровня легирования лантаном в позиции стронция, а в рамках каждой из фаз Bi-2212, Tl-2201, Hg-1201 и Hg-1212 имеющиеся всего лишь для нескольких образцов), можно выявить главные тенденции в изменении параметров энергетического спектра и системы носителей заряда при переходе от optimally-doped к overdoped составам (см. данные для фаз Bi-2201, Bi-2212, Tl-2201, Hg-1201, представленные на рис. 5–7 и 9). В этом случае характер модификации энергетического спектра существенно отличается от случая underdoped режима: происходит резкое падение значения  $F$  (что соответствует увеличению концентрации дырок, т.е. избыточному, по сравнению с оптимальными для сверхпроводящих свойств составами, легированию свободными носителями заряда), сильное сужение проводящей зоны, достаточно сильный рост степени ее асимметрии, а также резкое увеличение доли локализованных состояний. Последнее указывает на сильный рост разупорядочения и формирование большего числа структурных дефектов. В этой связи отметим,

что согласно мнению авторов [35], наиболее значимым фактором, воздействующим на значение  $T_c$  в overdoped режиме в случае таллиевых ВТСП, является резкий рост числа кислородных дефектов, расположенных между слоями ПЮ, что соответствует полученным нами результатам. Весьма вероятно, что это обстоятельство приводит к сильному изменению структуры энергетического спектра, вызывая, в том числе, уменьшение значения  $D(E_F)$  и, соответственно, падение  $T_c$ . В силу однотипности кристаллических структур исследованных беспечочечных ВТСП-семейств можно предположить, что в случае висмутовых и ртутных систем происходит аналогичное изменение структуры энергетического спектра, вызванное ростом числа кислородных дефектов, расположенных между слоями BiO и HgO соответственно. В любом случае полученные результаты явно показывают, что модификация энергетического спектра исследованных систем в underdoped и overdoped режимах легирования вызвана реализацией различных механизмов. Отметим, что обнаруженные отличия в особенностях трансформации энергетического спектра в этих режимах коррелируют с экспериментально наблюдаемыми различиями в характере изменения критической температуры (см. рис. 3).

## 8. Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты систематического сравнительного анализа температурных зависимостей коэффициента термоэдс, параметров энергетического спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе и сверхпроводящих свойств в беспечочечных ВТСП висмутовой, таллиевой и ртутной систем для фаз с различным числом медь-кислородных слоев, а также уровнем и типом легирования. В результате проведенных исследований выявлены общие особенности строения энергетического спектра, механизмов его трансформации и получены следующие основные результаты и выводы.

1. Значение критической температуры для всех исследованных систем уменьшается как в underdoped, так и в overdoped режимах, при этом в последнем случае увеличение уровня легирования приводит к существенно более сильному падению  $T_c$ .

2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс всех исследованных систем могут быть удовлетворительно описаны в рамках асимметричной модели узкой зоны, что позволяет выявить характерные особенности модификации структуры энергетического спектра как при изменении числа медь-кислородных слоев, так и при увеличении уровня легирования в underdoped и overdoped режимах.

3. Для образцов optimally-doped составов степень заполнения зоны электронами составляет  $F \approx 0.43-0.48$ , полная эффективная ширина проводящей зоны —  $W_D \approx 50-210$  meV, параметр  $C$ , характеризующий степень

делокализации состояний, —  $C = 0.2-0.45$ , а степень асимметрии проводящей зоны —  $b = -(0.02-0.05)$ . При этом значения параметров энергетического спектра и системы носителей заряда для различных исследованных систем отличаются незначительно и близки к величинам, характерным для иттриевых ВТСП. Это свидетельствует об общности принципиальных особенностей строения энергетического спектра в ВТСП-соединениях различных систем.

4. Увеличение числа медь-кислородных слоев приводит к расширению проводящей зоны, при этом остальные параметры энергетического спектра остаются практически неизменными. В случае перехода от optimally-doped к underdoped составам происходит слабое изменение степени асимметрии проводящей зоны, существенное ее расширение, сопровождающееся увеличением доли локализованных состояний, а также увеличение степени заполнения зоны электронами. При переходе в overdoped режим степень заполнения уменьшается, а значение эффективной ширины зоны резко падает, что сопровождается существенным увеличением доли локализованных состояний и степени асимметрии зоны.

5. При различных способах изменения состава образцов модификация структуры энергетического спектра связана с двумя различными механизмами, оказывающими альтернативное воздействие на сверхпроводящие свойства. Во-первых, разупорядочение решетки, возникающее вследствие возрастания дефектности структуры, приводит к расширению зоны за счет механизма андерсоновской локализации состояний на ее краях, что приводит к уменьшению значения  $D(E_F)$ . Во-вторых, увеличение числа медь-кислородных слоев, формирующих зону, приводит к общему возрастанию и расширению пика плотности состояний, что вызывает увеличение значения  $D(E_F)$ . Первый механизм реализуется при переходе от optimally-doped составов в underdoped режим и приводит к подавлению сверхпроводящих свойств при легировании. Наряду с этим, при увеличении числа медь-кислородных слоев реализуется и второй механизм. При  $n \leq 3$  он является преобладающим, в результате значения  $D(E_F)$  и, соответственно,  $T_c$  возрастают. При переходе к фазам с  $n \geq 3$  преобладающим становится первый механизм, вследствие чего, несмотря на относительный рост пика плотности состояний, происходящий за счет участия в его формировании большего числа медь-кислородных слоев, расширение зоны, вызванное большим количеством структурных дефектов, приводит к падению значений  $D(E_F)$  и  $T_c$ .

6. В underdoped режиме независимо от типа легирования во всех исследованных системах для фаз с различным числом медь-кислородных слоев зависимость критической температуры от эффективной ширины проводящей зоны имеет близкий к универсальному характер. Это подтверждает, что подавление сверхпроводимости при увеличении уровня легирования в underdoped режиме происходит вследствие расширения проводящей зоны, вызывающего уменьшение значения  $D(E_F)$ .

## Список литературы

- [1] V.E. Gasumyants, V.I. Kaidanov, E.V. Vladimirskaia. *Physica C* **248**, 255 (1995).
- [2] V.E. Gasumyants. In: *Advances in Condensed Matter and Materials Research* / Ed. F. Gerard. Nova Sci. Publ., N.Y. (2001). V. 1. P. 135.
- [3] T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe, A. Matsuda. *Phys. Rev. B* **66**, 024 507 (2002).
- [4] Z. Konstantinovic, G. Le Bras, A. Forget, D. Colson, F. Jean, G. Collin, M. Ocio, C. Ayache. *Phys. Rev. B* **66**, 020 503 (2002).
- [5] C. Namgung, J.T.S. Irvine, J.H. Binks, E.E. Lachowski, A.R. West. *Supercond. Sci. Technol.* **2**, 181 (1989).
- [6] M. Choi, J. Kim. *Phys. Rev. B* **61**, 11 321 (2000).
- [7] Y. Okada, H. Ikuta, Y. Kondo, U. Mizutani. *Physica C* **426–431**, 386 (2005).
- [8] Y. Dumont, C. Ayache, G. Collin. *Phys. Rev. B* **62**, 622 (2000).
- [9] T. Kondo, T. Takeuchi, U. Mizutani, T. Yokoya, S. Tsuda, S. Shin. *Phys. Rev. B* **72**, 024 533 (2005).
- [10] X. Gaojie, P. Qirong, D. Zejun, Y. Li, Z. Yuheng. *Phys. Rev. B* **62**, 9172 (2000).
- [11] F. Munakata, K. Matsuura, K. Kubo, T. Kawano, H. Yamauchi. *Phys. Rev. B* **45**, 10 604 (1992).
- [12] X. Zhao, X. Sun, W. Wu, X.G. Li. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 4303 (2001).
- [13] Н.В. Агеев, В.Э. Гасумянц, В.И. Кайданов. *ФТТ* **37**, 2152 (1995).
- [14] V.P.S. Awana, V.N. Moorthy, A.V. Narlikar. *Phys. Rev. B* **49**, 6385 (1994).
- [15] M. Tanatar, V. Yefanov, V. Dyakin, A.I. Akimov, A.P. Chernyakova. *Physica C* **185–189**, 1247 (1991).
- [16] S. Obertelli, J. Cooper, J. Tallon. *Phys. Rev. B* **46**, 14 928 (1992).
- [17] C. Martin, J. Hejtmanek, Ch. Simon, A. Maignan, B. Raveau. *Physica C* **250**, 235 (1995).
- [18] T. Kaneko, K. Hamada, S. Adachi, H. Yamauchi. *Physica C* **197**, 385 (1992).
- [19] L. Shu-Yuan, L. Li, Z. Dian-Lin, H.-M. Duan, A. Hermann. *Europhys. Lett* **12**, 641 (1990).
- [20] L. Alcacer, M. Almeida, U. Braun, A. Goncalves, S. Green, E. Lopes, H. Luo, C. Politis. *Modern Phys. Lett. B* **2**, 923 (1988).
- [21] S.N. Bhatia, P. Chowdhury, S. Gupta, B.D. Padalia. *Phys. Rev. B* **66**, 214 523 (2002).
- [22] S. Keshri, J. Mandal, P. Mandal, A. Poddar, A. Das, B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **47**, 9048 (1992).
- [23] A. Poddar, B. Bandyopadhyay, B. Chattopadhyay. *Physica C* **390**, 120 (2003).
- [24] T. Kaneko, K. Hamada, S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka. *J. Appl. Phys.* **71**, 2347 (1992).
- [25] F. Chen, Q. Xiong, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, Z.H. He, Q.M. Lin, J.A. Clayhold, C.W. Chu. *Texas Center for Supercond., Preprint No.96:006* (1996).
- [26] A. Yamamoto, W.-Z. Hu, S. Yajima. *Phys. Rev. B* **63**, 024 504 (2000).
- [27] A. Yamamoto, K. Minami, W.-Z. Hu, M. Izumi, S. Tajima. *Phys. Rev. B* **65**, 104 505 (2002).
- [28] A. Yamamoto, K. Minami, W.-Z. Hu, M. Izumi, S. Tajima. *Physica C* **357–360**, 34 (2001).
- [29] E. Kandyel. *Physica C* **422**, 102 (2005).
- [30] V.E. Gasumyants, N.V. Ageev, E.V. Vladimirskaia, V.I. Smirnov, A.V. Kazanskiy, V.I. Kaidanov. *Phys. Rev. B* **53**, 905 (1996).
- [31] M.V. Elizarova, A.O. Lukin, V.E. Gasumyants. *Physica C* **341–348**, 1825 (2000).
- [32] О.А. Мартынова, В.Э. Гасумянц. *ФТТ* **49**, 1537 (2007).
- [33] О.А. Мартынова, V.E. Gasumyants. *Physica C* **468**, 394 (2008).
- [34] V.E. Gasumyants, M.V. Elizarova, E.V. Vladimirskaia, I.B. Patrino. *Physica C* **341–348**, 585 (2000).
- [35] A.M. Hermann, Y.V. Duan, W. Kiehl, M. Paranthaman. *Physica C* **199–202**, 209 (1993).