

УДК 537.312.62 : 538.214

НОРМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКА $YBa_2Cu_3O_7$ И РАСЧЕТНЫЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

А. А. Сивенцев, Ю. П. Ирхин, Е. В. Розенфельд, Л. М. Носкова,
 В. И. Анисимов, М. А. Коротин

Проведен численный расчет магнитной восприимчивости, электронной теплоемкости и термоэдс высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ в нормальном состоянии с использованием плотностей состояний $g(\epsilon)$, вычисленных в зонной теории. Показано, что существующие в литературе $g(\epsilon)$ не дают одновременного согласия зависимостей $\chi(T)$, $\alpha(T)$ и величины $c_3(T_c)$ с экспериментально наблюдаемыми.

Сведения о зонной структуре нового класса высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) могут быть, по-видимому, важны при установлении механизма сверхпроводимости. Результаты расчетов кривых зависимости плотности состояний от энергии $g(\epsilon)$ в зонной теории для $YBa_2Cu_3O_7$ в [1, 2] и в настоящей работе (рис. 1), хотя и оказываются довольно близкими в широком интервале энергий, заметно различаются в окрестности энергии Ферми ϵ величиной и энергетическим положением имеющегося там пика. Ввиду приближенного характера одноэлектронной зонной теории такие различия могут лежать вне пределов точности соответствующих расчетов. Основным недостатком зонной теории, на наш взгляд, является не столько ее неточность (что тривиально), сколько отсутствие в настоящее время определенных количественных оценок этой неточности. В то же время детальные сведения о тонкой структуре плотности состояний весьма важны для интерпретации большинства наблюдаемых электронных свойств. Решение проблемы связано, с одной стороны, с развитием многоэлектронной теории, учитывающей корреляционные эффекты, а с другой — с более полным и детальным сравнением результатов зонной теории с соответствующими экспериментами. В ряде случаев, например для магнитной восприимчивости Pd в [3], такое сравнение дает удовлетворительную оценку точности результатов зонного расчета, примерно равную kT при $T \approx 100$ К. В литературе существует много попыток использования экспериментальных данных по нормальным свойствам (χ , γ , α) для определения величины $g(\zeta)$. В настоящей работе мы попытаемся использовать температурную зависимость этих свойств для определения адекватности и возможной коррекции кривых $g(\epsilon)$ в некотором интервале энергий вблизи ζ , поскольку именно с тонкой структурой $g(\epsilon)$ на интервале $|\epsilon - \zeta| \leq 3kT$ связана указанная зависимость.

Вычисления магнитной восприимчивости $\chi_0(T)$ и электронной теплоемкости $c_3(T)$ проводились, так же как и в предыдущих работах [3, 4], по формулам

$$\chi_0 = -\mu^2 \int g(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon, \quad c_3 = \frac{d}{dT} \int \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon - \zeta) d\epsilon. \quad (1)$$

На рис. 2 изображены температурные зависимости неусиленной $\chi_0(T)$ (а) и коэффициента электронной теплоемкости $\gamma_0 = c_3/T$ (б) при $T > T_c$, вычисленные с использованием $g(\epsilon)$, приведенных на рис. 1. В интервале температур от T_c до 400 К все три плотности состояний дают слабую температурную зависимость $\chi_0(T)$, что соответствует экспериментальным

данным [5, 6]. Электронная теплоемкость при $T_c < T < 400$ К мала по сравнению с теплоемкостью решетки и не может быть с уверенностью выделена из общей $c(T)$. Сведения о величине c_s можно получить лишь в точке сверхпроводящего перехода T_c , измеряя величину скачка $\Delta c(T_c)$, так как этот скачок отражает изменение теплоемкости электронной системы при переходе из сверхпроводящего в нормальное состояние. Количественный анализ данных о $\chi(T)$ и c_s для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ был проведен в рабо-

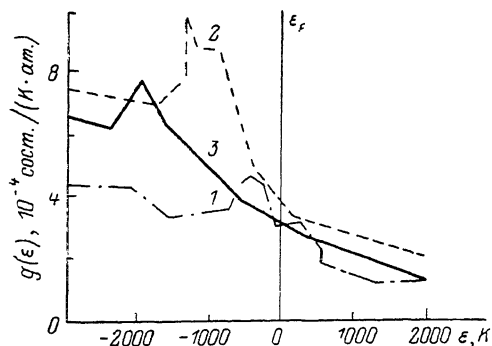


Рис. 1. Плотности состояний $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ вблизи уровня Ферми по данным [1] (1), [2] (2) и наст. раб. (3).

те [5]. Эксперимент, поставленный на группе образцов с T_c в интервале от 83 до 93 К, позволил выделить постоянный вклад в χ , не зависящий от $g(\epsilon)$. Для образца, наиболее близкого к стехиометрическому составу, оценка величины электронной составляющей χ дает $\chi_s \approx 325 \cdot 10^{-6}$ см³/моль и $\gamma \approx 33$ мДж/моль \cdot К². Отношение этих величин характеризует отношение факторов усиления — стоверовского S для χ и электрон-фононного $(1+\lambda)$ для c_s — и устанавливается из эксперимента. Определение каждого из усилений требует знания $g(\zeta)$. Если использовать, например, $g(\zeta) =$

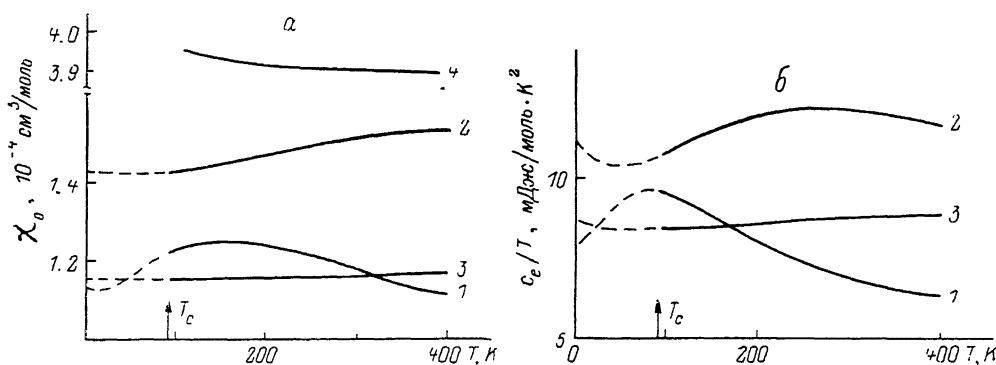


Рис. 2. Магнитная восприимчивость a и коэффициент электронной теплоемкости b $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, вычисленные на основе расчетных $g(\epsilon)$.

Обозначения те же, что и на рис. 1; 4 — эксперимент [1]. Штрихом ниже T_c изображены результаты расчета в отсутствие сверхпроводимости.

$= 3.4$ эВ⁻¹ на элементарную ячейку из работы [1], то параметр $S \approx 3$, а $(1+\lambda) \approx 4.1$. Таким образом, полученная на основе расчетных кривых $g(\epsilon)$ слабая зависимость $\chi(T)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не противоречит эксперименту, а параметры усиления S и $(1+\lambda)$ довольно велики, но сравнимы с величинами, характерными для парамагнитных переходных металлов.

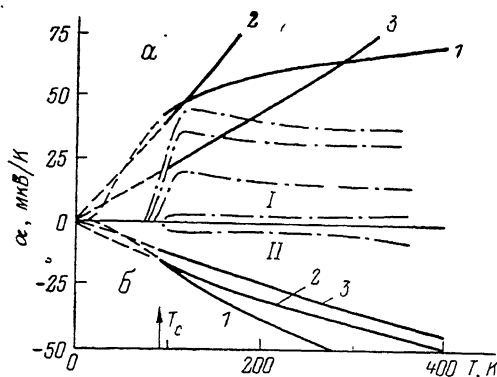
Рассмотрим далее термоэдс $\alpha(T)$. Ее зависимость от температуры, как следует из формул

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{N_1}{N_0}, \quad N_1 = \int \sigma(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \frac{\epsilon - \zeta}{T} d\epsilon, \quad N_0 = \int \sigma(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon, \quad (2)$$

где $\sigma(\epsilon)$ — проводимость, чувствительная к форме кривой $g(\epsilon)$ и положению ζ относительно особенностей ее структуры. Существенна также связь $\sigma(\epsilon)$ с $g(\epsilon)$, которая может быть различной в зависимости от характера рассеяния. При вычислении $\alpha(T)$ переходных металлов в работе [7]

использовалась модель Мотта, в которой рассеяние связано в основном с переходами из s - в d -состояния и $\sigma(\epsilon) \sim g^{-1}(\epsilon)$. Это справедливо в условиях достаточно слабого рассеяния, когда изменение импульса электрона невелико и применимо уравнение Больцмана. Более общей зависимостью для $\sigma(\epsilon)$ является формула Кубо—Гринвуда $\sigma(\epsilon) \sim |D(\epsilon)|^2 g^2(\epsilon)$, где $|D(\epsilon)|^2$ — средний квадрат модуля матричного элемента импульса. В пределе слабого рассеяния эта формула переходит в формулу Мотта [8]. В настоящей работе мы рассмотрим также второй предельный случай сильного рассеяния, когда $\sigma(\epsilon) \sim g^2(\epsilon)$.

На рис. 3, I, II приведены некоторые экспериментальные кривые $\alpha(T)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ из работ [9-11]. Величина δ не всегда была достаточно



хорошо известна авторам экспериментальных работ. Однако ясны основные тенденции изменения кривых $\alpha(T)$: при увеличении δ величина α резко возрастает и на зависимости $\alpha(T)$ появляется характерный макси-

Рис. 3. Термоэдс $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, вычисленная для $\sigma(\epsilon) \sim g^2(\epsilon)$ (а), $\sigma(\epsilon) \sim g^{-1}(\epsilon)$ (б).

мум, сдвигающийся с повышением δ в область более низких температур. Кривые I и II (рис. 3) принадлежали в работе [9] двум образцам с $T_c = 92$ К и $\delta \rightarrow 0$. Измерения α для образцов с $\delta < 0.05$ в [10-13] дают небольшую отрицательную $\alpha(T)$ со слабой зависимостью от температуры.

Наблюдаемое поведение $\alpha(T)$ вызывает определенные трудности для теоретического объяснения, поскольку в простейших случаях, как известно, $\alpha(T)$ линейна по T . Аналогичные аномалии имеют место для многих переходных металлов, а также для сверхпроводников со структурой А-15 [14]. Ранее в работе [7] для их объяснения использовались соображения о существенном влиянии на термоэдс особенностей в плотности состояний $g(\epsilon)$, причем в аналитической форме было показано, что их учет значительно улучшает согласие теории с экспериментом. В [15] аналогичная идея была предложена для объяснения зависимости $\alpha(T)$ в ВТСП. В обоих случаях необходимо существование резкой особенности (типа Ван-Хова или узкого пика) на кривой $g(\epsilon)$ в точке ϵ_0 вблизи энергии Ферми. При этом отклонение $\alpha(T)$ от линейного хода начинается при $kT \approx |\epsilon_0 - \zeta|$. Однако количественный расчет $\alpha(T)$ с конкретными $g(\epsilon)$ для ВТСП, полученными в зонных расчетах, в работе [15] не производился. На последних действительно имеет место небольшой пик $g(\epsilon)$, однако является ли он достаточным для объяснения наблюдаемой в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ зависимости $\alpha(T)$, может показать только конкретное вычисление, учитывающее три основных параметра пика: ширину, высоту и расстояние до ζ . Здесь мы предпримем такое вычисление, взяв за основу данные зонных расчетов (рис. 1). Непосредственное вычисление по формуле (2) с учетом изменения положения уровня Ферми с температурой было проведено нами в предположении, что $\sigma \sim g^{-1}$ (рис. 3, б) и при $\sigma \sim g^2$ (рис. 3, а). В первом случае α отрицательна, во втором — положительна. Большая абсолютная величина α при $T > T_c$ и быстрый рост $\alpha(T)$ при повышении T противостоят экспериментальным данным для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, зависимость $\alpha(T)$ для которого расположена, по-видимому, в области кривых I и II на рис. 3, т. е. характеризуется небольшой величиной и слабым изменением с температурой.

Неточность определения положения ζ в зонном расчете может составлять несколько сот градусов. Изменение содержания кислорода в составе

керамики, как предполагается в [15], может приводить к возрастанию высоты пика на кривой $g(\epsilon)$ и смещению ζ относительно его вершины. Чтобы проверить, как влияют эти факторы на величину α и зависимость $\alpha(T)$, проведем численный эксперимент на основе, например, $g(\epsilon)$ из работы [1]. Смещение ζ по направлению к вершине пика приводит к изменению формы и положения кривых $\alpha(T)$ (рис. 4, а, б). Однако быстрый рост $\alpha(T)$ с температурой по-прежнему характерен для них, т. е. расчеты $\alpha(T)$ с $g(\epsilon)$ из зонной теории даже с поправкой на неопределенность положения ζ ни в одной из моделей для $\sigma(\epsilon)$ не дадут $\alpha(T)$, близкие к экспериментальным. Меняя одновременно ширину и высоту пика и положение ζ , можно подбирать форму $g(\epsilon)$, приводящую в обоих случаях к согласию с экспериментом по $\alpha(T)$. Однако зависимость $\chi_0(T)$ при этом становится, как правило, значительно более сильной, чем наблюдаемая.

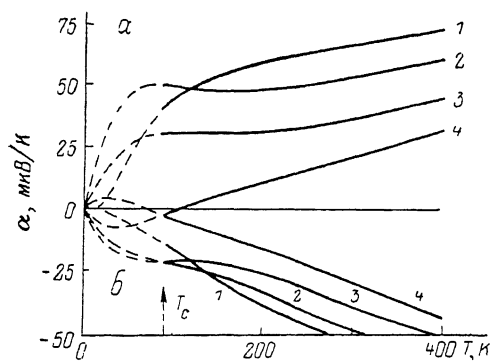


Рис. 4. Термоэдс $YBa_2Cu_3O_7$, вычисленная для $g(\epsilon)$ из [1] при изменении положения ζ относительно вершины пика.

Смещение ζ по направлению к вершине пика составляет 0 (1), 130 (2), 260 (3) и 390 К (4).
Случаи а, б те же, что и на рис. 3.

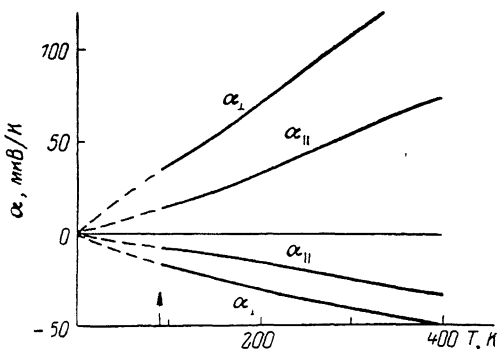


Рис. 5. Анизотропия термоэдс $YBa_2Cu_3O_7$, рассчитанная с парциальными плотностями состояний из [16] для фрагментов цепочек атомов Cu (1) O (4) (α_{\perp}) и Cu (1) O (1) Cu (2) (α_{\parallel}).

Таким образом, проведенные расчеты χ_0 , c_3 и α для $YBa_2Cu_3O_7$ на основе $g(\epsilon)$ из [1, 2] и настоящей работы показали, что если зависимость $g_0(T)$ и величина $\gamma(T_c)$ при соответствующем подобранном значении факторов усиления S и $(1+\lambda)$ не противоречат эксперименту, то более чувствительная к форме кривых $g(\epsilon)$ термоэдс $\alpha(T)$ не может быть приведена в соответствие с результатами измерений для поликристаллического $YBa_2Cu_3O_7$ ни по величине, ни по температурной зависимости. Это может быть свидетельством неадекватности кривых $g(\epsilon)$ или достаточно большой роли иных механизмов, влияющих на электронные свойства.

Ввиду сложной анизотропной кристаллографической и электронной структуры $YBa_2Cu_3O_7$ значительный интерес представляют исследования на монокристаллах. Теоретический расчет анизотропии физических свойств является достаточно сложной задачей. В данной работе мы провели только грубую оценку возможной величины анизотропии $\alpha(T)$ на основе следующих предположений: 1) термоэдс монокристалла определяется переносом заряда вдоль медно-кислородных цепочек Cu (1) O (4) в направлении, перпендикулярном оси c , и Cu (1)O (1)Cu (2) вдоль оси c (обозначения позиций ионов и геометрию элементарной ячейки см., например, в [16]); 2) величина $\alpha(T)$ в указанных направлениях определяется соответствующими парциальными плотностями состояний цепочек атомов, расположенных в данном направлении. Парциальные $g(\epsilon)$ рассчитывались в работе [16]. Используя эти данные, мы получили анизотропию $\alpha(T)$, совпадающую по знаку ($\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$) с экспериментально наблюдаемой в работе [17] (рис. 5). Несовпадение температурного хода $\alpha(T)$, так же как и в изотропном случае, связано с недостаточно близким положением

тика в плотности состояний, обусловленного вкладами $O(1)$ и $O(4)$ к уровню Ферми.

Очевидно, на анизотропию эффектов переноса могут существенно влиять и другие факторы, связанные с анизотропией перекрытия волновых функций различных атомов (т. е. с анизотропией валентных связей). При этом, в частности, может оказаться, что перенос и рассеяние носителей в разных направлениях обуславливаются различными механизмами, дающими разный знак $\alpha(T)$, как это получилось в нашем расчете для изотропного случая (рис. 3). Весьма важным для выяснения природы анизотропии и механизма переноса заряда является измерение зависимости анизотропии $\alpha(T)$ от количества вакансий кислорода. Как известно, вакансии образуются в позициях $O(4)$. Отсюда следует, что величина α_{\perp} должна сильно зависеть от δ для кристаллов $YBa_2Cu_3O_7$ в отличие от α_{\parallel} . Выяснение этих вопросов может быть полезным для определения механизма сверхпроводимости в $YBa_2Cu_3O_7$.

Авторы благодарны В. И. Цидильковскому за обсуждение ряда вопросов.

Список литературы

- [1] Massida S., Jaejun Yu., Freeman A. J., Koelling D. D. // Phys. Lett. 1969. V. A122. N 3, 4. P. 84—96.
- [2] Krakauer H., Pickett W. Character of states near the Fermi level. Novel superconductivity: Plenum publishing Co., 1987. P. 501—506.
- [3] Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П. // ФММ. 1984. Т. 57. № 5. С. 837—851.
- [4] Носкова Л. М., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П. // ФНТ. 1985. Т. 11. № 5. С. 469—477.
- [5] Junod A., Besinge A., Miller J. // Physica C. 1988. V. 152. N 1. P. 50—64.
- [6] Baun E., Jackel G., Roden B., Sereni J. G., Wohlleben D. // Zeit. für Phys. B, Condensed Matter. 1988. V. 72. N 2. P. 169—173.
- [7] Раевская Л. Т., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П. // ФММ. 1988. Т. 66. № 1. С. 73—79.
- [8] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.
- [9] Yan S., Lu Qi Li. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 5. P. 355—358.
- [10] Hencie Z., Marcowski Z., Klamut J., Horyn R., Bucowski Z. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 146. P. K131—K133.
- [11] Hencie Z., Horyn R., Bukowski Z., Markowski P. J., Klamut J. // Sol. St. Comm. 1988. V. 64. N 10. P. 1285—1286.
- [12] Krylov K. R., Ponomarev A. J., Tsidilkovski I. M., Tsidilkovski V. I., Vasuev G. V., Kozhevnikov V. L. // Phys. Lett. A. 1988. V. 131. N 3. P. 203—207.
- [13] Самохвалов А. А., Чаботаев В. М., Костылев В. А., Гижевский Б. А., Арбузова Т. И., Виглин Н. А., Наумов С. В. // ФММ. 1989. Т. 67. № 4. С. 741—746.
- [14] Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β -вольфрама. М.: Мир, 1977. 431 с.
- [15] Цидильковский В. И., Цидильковский И. М. // ФММ. 1988. Т. 65. № 1. С. 83—91; Tsidilkovski I. M., Tsidilkovski V. I. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 1. P. 51—54.
- [16] Анисимов В. И., Коротин М. А. // Серия препринтов научных докладов «Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости». Свердловск, УрО АН СССР, 1988. В. 7.
- [17] Crommie M. F., Zettle A., Bardee T. W., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 16. P. 9734—9737.

Институт физики металлов
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
24 марта 1989 г.