

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 беспечочных ВТСП [16]. Так, для образцов с уровнем легирования, близким к оптимальному (при малом

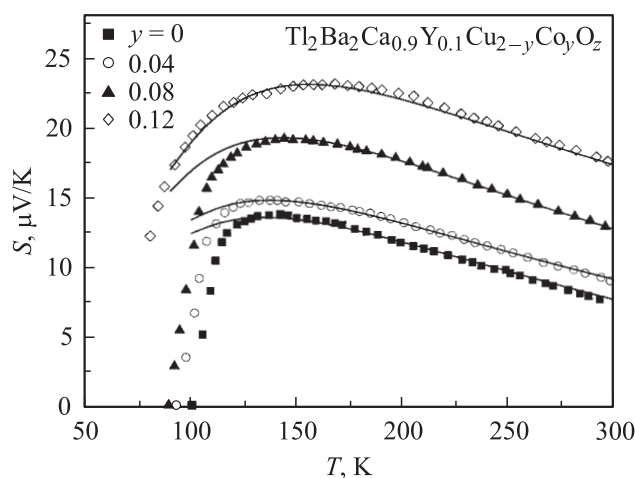


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в $Tl_2Ba_2Ca_{0.9}Y_{0.1}Cu_{2-y}Co_yO_z$. Точки — эксперимент [5], линии — расчет по модели узкой зоны.

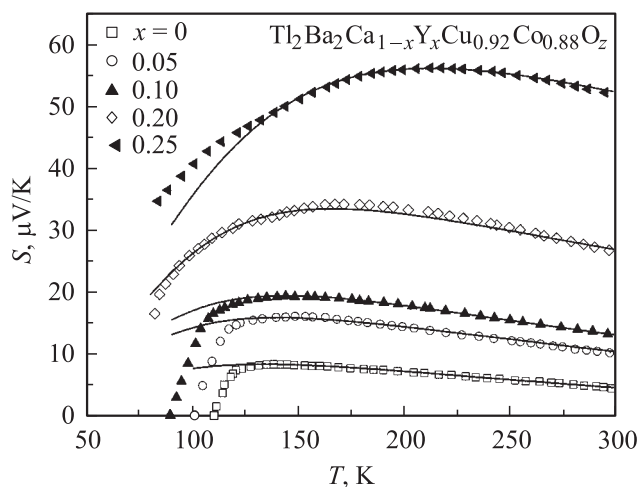


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс в $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{0.92}Co_{0.08}O_z$. Точки — эксперимент [5], линии — расчет по модели узкой зоны.

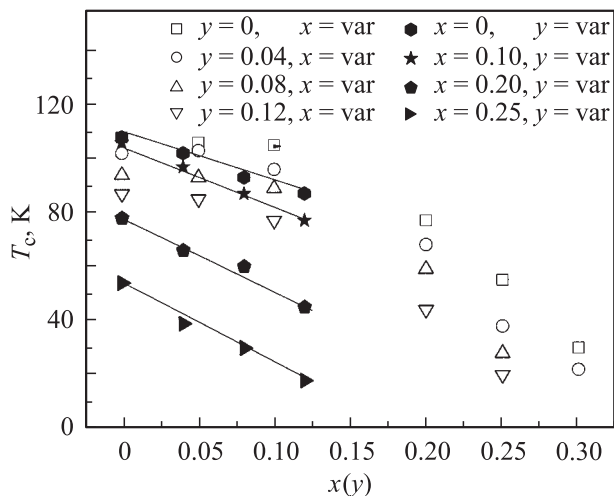


Рис. 3. Концентрационные зависимости величины критической температуры в $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$.

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_σ — 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.

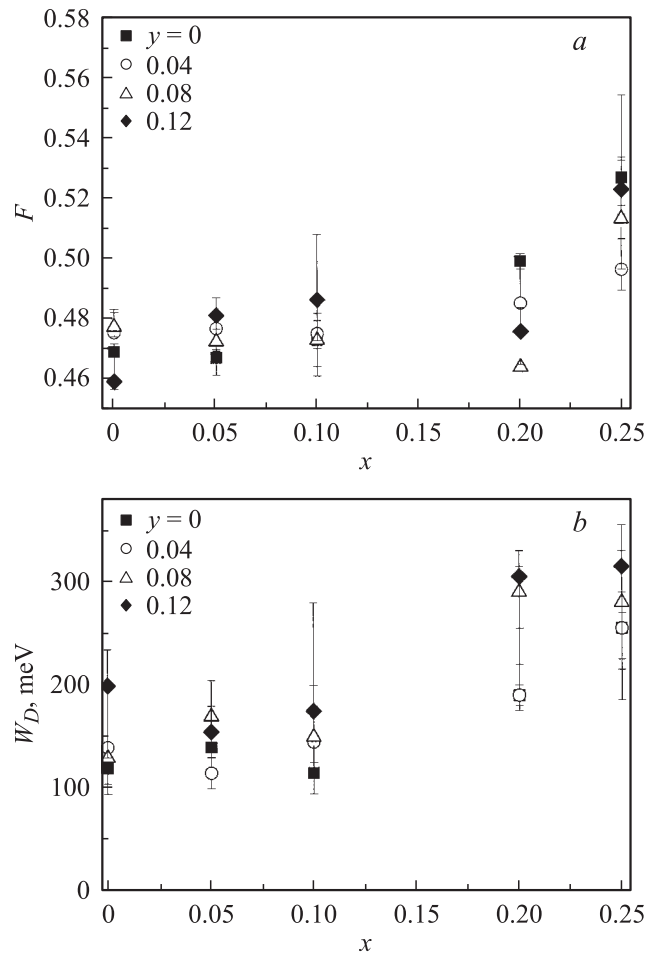


Рис. 4. Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами (a) и полной эффективной ширины проводящей зоны (b) в $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ для случая замещения $Y \rightarrow Ca$.

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

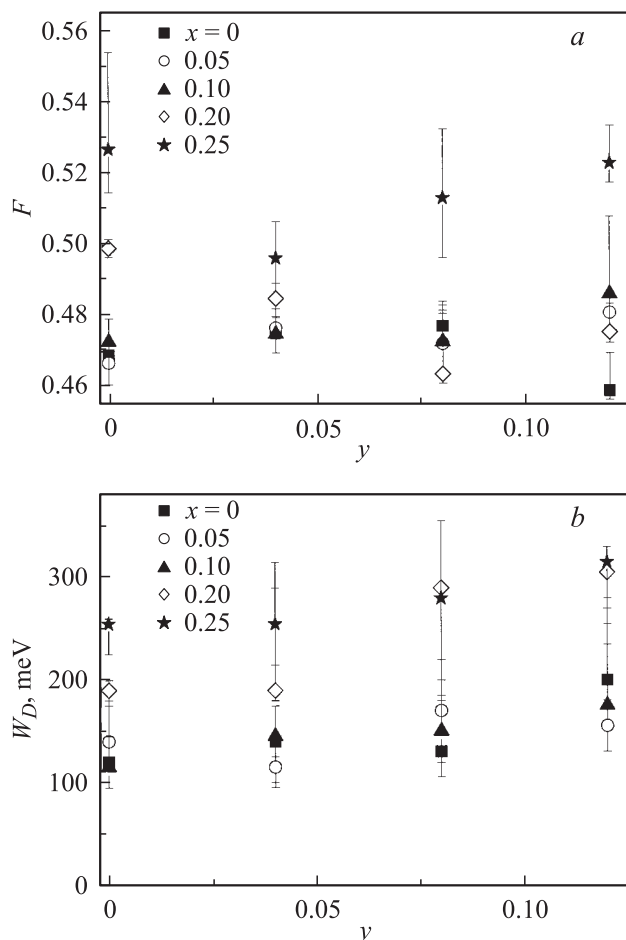


Рис. 5. Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами (а) и полной эффективной ширины проводящей зоны (б) в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ для случая замещения $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$.

зоне, в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ 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 примесью 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 $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$ 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 $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$, где единственным механизмом расширения проводящей зоны является механизм андерсоновской локализации состояний.

Обнаруженная динамика степени заполнения зоны электронами может быть объяснена следующим образом. Замещение $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$ 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. 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 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ уменьшение содержания кальция должно приводить к уменьшению числа состояний в зоне. В результате на зависимость $F(x)$ в случае замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Y}$ 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 $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$. Очевидно, что замещение $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$, как и в случае $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$, 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 $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$.

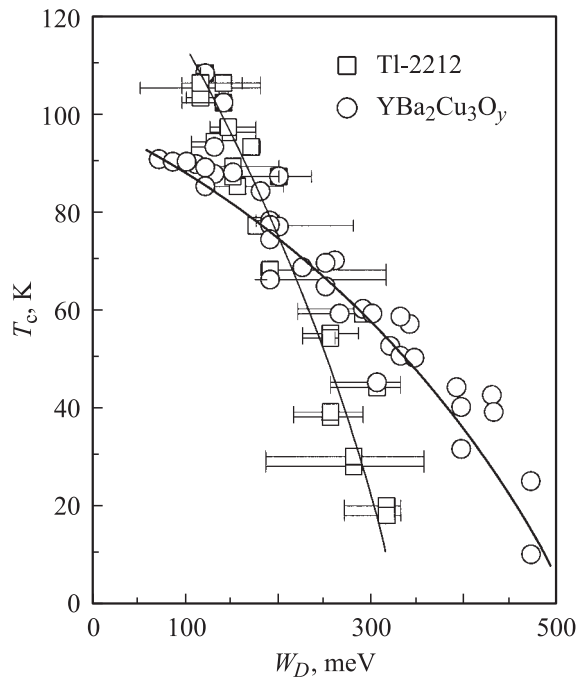


Рис. 6. Корреляционная зависимость $T_c(W_D)$ для системы $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ в сравнении с данными для легированного $YBa_2Cu_3O_y$.

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 неизоэлектронное 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).