

УДК 537.312.62

## ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР ТА КОЕФІЦІЄНТ ТЕРМО-Е.Р.С. $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ У РАЗІ ЛЕГУВАННЯ КИСНЕМ

О. Бабич, М. Васюк, І. Габрієль, М. Матвіїв, Р. Луців

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, Львів 79005, Україна.  
krem@electronics.wups.lviv.ua*

Проаналізовано температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. при  $T > T_C$  для другого члена ртутного гомологічного ряду  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n=2$ ) на основі моделі вузької провідної зони. Прифермієвську структуру густини станів зображено у формі асиметричного лоренціана. Розглянуто трансформацію параметрів електронного спектра в разі зміни вмісту кисню. Виявлено кореляцію між ефективною шириною провідної зони та температурою надпровідного переходу  $T_C$ . Наведено порівняння отриманих закономірностей з оптимально легованими зразками сусідніх членів ртутного гомологічного ряду ( $n = 1,3$ ).

*Ключові слова:* високотемпературна надпровідність, коефіцієнт термо-е.р.с., густина станів.

Інформацію про електронний спектр високотемпературних надпровідників (ВТНП) можна отримати на підставі дослідження їхніх транспортних властивостей. Надпровідні оксиди мають особливості, не характерні для простих металів, напівметалів та напівпровідників, які важко пояснити на засадах класичної теорії електронного транспортування. Для врахування цих специфічних залежностей у літературі використовують багатозонну модель, у якій є вузька смуга провідності на рівні Фермі (пік у густині станів  $D(E)$  шириною  $W \sim 0,1$  еВ). Часто застосовують моделі, що ґрунтуються на припущенні про єдину вузьку зону або широку зону з вузьким “рухливим вікном”.

Розрахунки зонного спектра з урахуванням сильних кулонівських кореляцій, флуктуацій спіну та заряду засвідчують, що вузька зона формується поблизу рівня Фермі залежно від багатьох факторів. Наявність саме цієї смуги в зонному спектрі ВТНП матеріалів є дуже суттєвою.

Під час дослідження транспортних властивостей надпровідників з’ясовано, що внесок недосконалостей у “тепловий опір” (термо-е.р.с.  $S$ ) є значно менший, ніж в електричний, і відмінність у значеннях та температурних залежностях  $S$  потрібно пояснювати особливостями електронної структури. Тому експериментальні значення коефіцієнта Зеєбека є характеристиками досліджуваного матеріалу, а не зразків із недосконалостями. Крім того, використовуючи теоретичні вирази, можна розрахувати абсолютні значення коефіцієнта термо-е.р.с., тоді як опір  $\rho$  і коефіцієнт Холла  $R_x$ , оскільки нема необхідних додаткових даних про параметри матеріалу, можна обчислити з точністю до фактора константи. Однозначність результатів забезпечена аномальним

характером  $S(T)$  (позитивні значення з наявним максимумом, положення якого змінюється в разі катіонних заміщень та зі зміною вмісту кисню).

З огляду на такі особливості ми використовували температурні залежності коефіцієнта Зеєбека. Дані щодо  $\rho(T)$ ,  $R_x(T)$  та інші можна застосовувати для контролю правильності результатів і висновків.

Як засвідчує аналіз із застосуванням розрахованих густин станів для  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$  [1, 2], щоб пояснити транспортні властивості, необхідно припустити значне (резонансне) підсилення піка густини станів, наприклад, у наслідок впливу міжелектронних кореляцій. З огляду на це, а також на відсутність даних щодо зонної структури ртутьовмісних ВТНП з різним вмістом кисню, пік густини станів у ділянці рівня Фермі модельно зображають у лоренцівській формі:

$$D(E) = \frac{1}{\pi} \times \frac{W}{(E - E_0) + W^2}, \quad (1)$$

де  $E_0$  – відстань піку від рівня Фермі,  $W$  – його ширина.

Розрахунок температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с.  $S(T)$  та відносних значень питомого опору  $\rho(T)$  виконували в рамках феноменологічної моделі вузької провідної зони на підставі виразів, наведених у [3, 4]. Для аналізу отриманих результатів оцінювали ступінь заповнення вузької зони електронами, що дорівнює відношенню кількості електронів у зоні провідності до повної кількості станів:

$$F(T) = \frac{\int f(E - E_F) D(E) dE}{\int D(E) dE} \quad (2)$$

У разі вибору характеру розсіювання носіїв треба врахувати, що значення питомого опору ртутьовмісних ВТНП при  $T > T_C$  порівняно високі [5, 6]. З огляду на це у виразі для диференційної провідності  $\sigma_E$ , чутливої до тонкої структури густини станів біля  $E_F$ , використовували залежність на підставі формули Кубо - Грінвуда:  $\sigma_E \sim D^2(E)$  ( випадок сильного розсіювання).

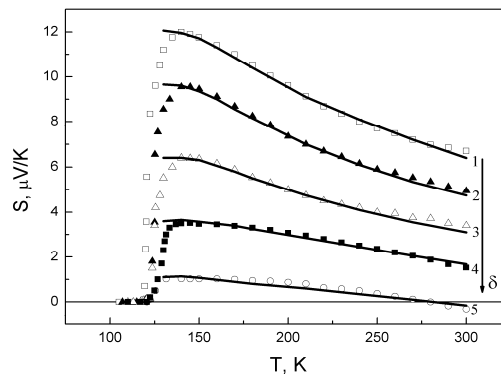


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с.  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ; суцільні лінії – результати розрахунку.

- 1)  $E_0 = -7,05$  меВ;  $W = 52,0$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,70$ ;  $D(E_F) = 19,07$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,473$ ;  $T_C = 120,0$  К;
- 2)  $E_0 = -4,86$  меВ;  $W = 49,3$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,79$ ;  $D(E_F) = 20,09$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,484$ ;  $T_C = 124,0$  К;
- 3)  $E_0 = -3,50$  меВ;  $W = 48,5$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,83$ ;  $D(E_F) = 20,51$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,487$ ;  $T_C = 125,0$  К;
- 4)  $E_0 = -2,20$  меВ;  $W = 47,6$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,88$ ;  $D(E_F) = 20,97$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,489$ ;  $T_C = 127,0$  К;
- 5)  $E_0 = -2,35$  меВ;  $W = 51,6$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,83$ ;  $D(E_F) = 19,44$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,479$ ;  $T_C = 121,0$  К.

У працях [3, 4] проаналізовано температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с.  $S(T)$  при  $T > T_C$  для першого і третього членів ртутного гомологічного ряду  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 1,3$ ) в разі катіонного заміщення та аніонного легування. На рис. 1 показано розраховані нами залежності та відповідні параметри прифермієвської структури густини станів для другого члена  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  ( $n = 2$ ) у випадку зміни кисневого індексу  $\delta$  від області слабкого недолегування до оптимального легування. Використовували експериментальні дані з праць [5, 7]. Узгодження експериментальних і розрахункових залежностей виконували з зображенням піка густини станів у вигляді асиметричного лоренціана, який задають положенням максимуму  $E_0$  відносно рівня Фермі і двома півширинами  $W_1$  при  $E < E_0$  та  $W_2$  при  $E > E_0$ . У підписах до рисунків наведено усереднене значення  $W = (W_1 + W_2)/2$ .

Для другого члена ртутного гомологічного ряду отримано таку ж, як і в [3, 4], трансформацію параметрів електронного спектра в ділянці  $E_F$  (див. рис. 1). Збагачення киснем (зростання кисневого індексу  $\delta$ ) приводить до зменшення заповнення зони електронами  $F$ . У цьому разі рівень Фермі зсувається з області порівняно малої густини станів і різкішої залежності  $D(E)$  до середини зони (максимум густини станів і слабша залежність  $D(E)$ ), а ширина  $W$  і асиметрія  $W_1/W_2$  зони зменшуються. Це впливає на поведінку коефіцієнта термо-е.р.с.: максимум на температурній залежності зсувається в ділянку нижчих температур, значення зменшуються.

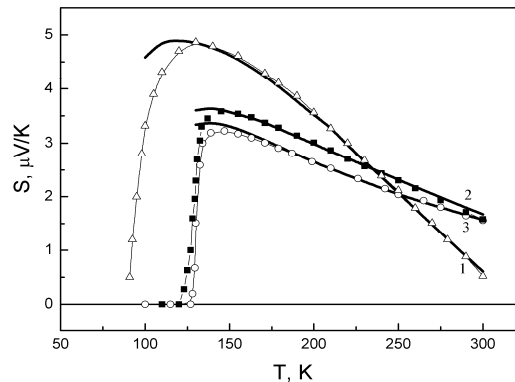


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с.  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (1),  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  (2),  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (3) у разі оптимального легування; суцільні лінії – результати розрахунку.

- 1)  $E_0 = -7,00$  меВ;  $W = 77,0$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,67$ ;  $D(E_F) = 13,27$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,450$ ;  $T_C = 98,0$  К;
- 2)  $E_0 = -2,20$  меВ;  $W = 47,6$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,88$ ;  $D(E_F) = 20,97$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,489$ ;  $T_C = 127,0$  К;
- 3)  $E_0 = -1,10$  меВ;  $W = 43,0$  меВ;  $W_1/W_2 = 0,96$ ;  $D(E_F) = 23,23$   $\text{eV}^{-1}$ ;  $F = 0,499$ ;  $T_C = 133,0$  К.

Подібні залежності простежено для оптимально легованих зразків у разі переходу від одного члена гомологічного ряду до іншого. З наближенням піка густини станів до рівня Фермі значення густини станів зростають, ширина, асиметрія і ступінь заповнення вузької смуги зменшуються (рис. 2).

Отримані нами результати в [3, 4] і в даній праці дали змогу виявити взаємозв'язок між властивостями нормального стану та надпровідними характеристиками: у всіх випадках легування (як аніонного, так і катіонного) збільшення ширини провідної зони

приводить до зменшення густини станів на рівні Фермі і, внаслідок цього, до зниження температури переходу в надпровідний стан  $T_C$  (рис. 3). Максимальні значення  $T_C$  відповідають оптимальму легування.

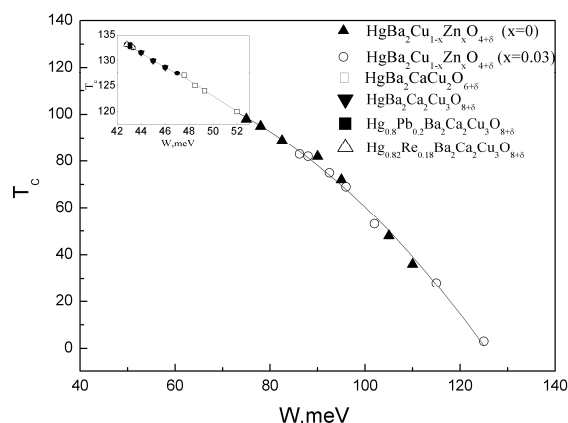


Рис. 3. Кореляційна залежність значення критичної температури від ефективного ширини провідної зони  $T_c$  ( $W$ ) для ртутьовмісних ВТНП.

Ці закономірності задовольняють моделі Андерсона: зі збільшенням вмісту кисню ступінь упорядкування в системі зростає, унаслідок звуження зони та спаду локалізованих станів на її краях значення функції густини станів на рівні Фермі збільшуються і поліпшуються надпровідні властивості.

Як засвідчують результати розрахунків, в області слабого недолегування й оптимального легування відносний питомий опір  $\rho_{\text{відн}}(T)$  лінійно зростає при  $T > T_C$ . Нахил залежностей  $\rho_{\text{відн}}(T)$  незначно змінюється в разі легування, що відповідає експериментальним даним [5].

Отже, унаслідок зображення піка густини станів у ділянці рівня Фермі у вигляді асиметричного лоренціана отримано добре узгодження розрахункових температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. з експериментальними для HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub> зі зміною кисневого індексу  $\delta$ . Виконані обчислення дали змогу простежити за трансформацією параметрів прифермієвської структури густини станів у ході катіонного та аніонного легування. Доведено наявність кореляції між шириною вузької провідної зони та температурою переходу в надпровідний стан.

1. Agrawal B.K., Agrawal S. Electronic structure and the van Hove singularity scenario in high- $T_c$  HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> superconductor. Pressure effects // Physica C. – 1994. – Vol. 223. – P. 8–20.
2. Бойко Я.В. Вплив заміщення ртуті кадмієм на електронну структуру Hg -вмісних високотемпературних надпровідників // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 1998. – Вип. 31. – С. 8–11.
3. Бабич О., Бойко Я., Васюк М., Габрієль І., Матвіїв М. Трансформація електронного спектру та коефіцієнт термо-е.р.с ртутьовмісних надпровідників при легуванні цинком // Нові технології. – 2010. – Т. 28, № 2. – С. 109 - 113.

4. *Babych O., Gabriel I., Lutsv R., Matvijiv M., Vasyuk M.* Band spectrum transformation and temperature dependences of thermoelectric power of  $\text{Hg}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  // Condensed Matter Physics. – 2011. – Vol. 14, N 1. – P. 13702; 1–6.
5. *Ren Y.T., Clayhold J., Chen Z.J.* Thermopower and resistivity measurements on oxygen-annealed  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  // Physica C. – 1993. – Vol. 217. P. 6–9.
6. *Subramaniam C. K., Paranthaman M., Kaiser A.B.* Thermoelectric power and resistivity measurements on oxygen-annealed  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  superconductors // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, N 2. – P. 1330–1333.
7. *Chen F., Xiong Q., Xue Y.Y.* Unusual Thermopower and the Overdoped State of  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1,2,3$ ) // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 1–10.

### ELECTRONIC SPECTRUM AND THERMOPOWER OF OXYGEN DOPED $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$

**O. Babych, I. Gabriel, M. Vasyuk, M. Matvijiv, R. Lutsviv**

*Ivan Franko Lviv National University of L'viv,  
Dragomanova Str., 50, UA–79005 Lviv, Ukraine.  
krem@electronics.wups.lviv.ua*

The analysis of thermopower temperature dependencies at  $T > T_C$  for the second member of mercury homological series of  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  superconductors in the narrow band model was provided. Near Fermi level structure states density is represented in the form of asymmetric lorentzian. A transformation of the electronic spectrum parameters with the oxygen content changing has been considered. The presence of correlation between the effective width of conducting band and superconducting transition temperature  $T_C$  was shown. The comparison of patterns obtained from the optimally doped samples of the neighboring members of a homologous mercury series is presented ( $n = 1,3$ ).

*Key words:* high- $T_C$  superconductivity, thermopower, states density.

### ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМО-Э.Д.С. $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ КИСЛОРОДОМ

**О. Бабич, Н. Васюк, И. Габриель, М. Матвиив, Р. Луцив**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Драгоманова, 50, Львов 79005, Украина,  
krem@electronics.wups.lviv.ua.*

Проанализировано температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. при  $T > T_C$  для второго члена ртутного гомологического ряда  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 2$ ) на основании модели узкой проводящей зоны. Прифермиевскую структуру

плотности состояний представлено в форме асимметричного лоренциана. Рассмотрено трансформацию параметров электронного спектра при изменении содержания кислорода. Показано наличие корреляции между эффективной шириной проводящей зоны и температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Выполнено сравнение полученных закономерностей с оптимально легированными образцами соседних членов ртутного гомологического ряда ( $n = 1,3$ ).

*Ключевые слова:* высокотемпературная сверхпроводимость, коэффициент термо-э.д.с., плотность состояний.

Стаття надійшла до редколегії 15.04.2011

Прийнята до друку 31.05.2011