

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ ПРОБЛЕМИ МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ

УДК 537.312.62

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМО- Е.Р.С. РТУТЬВМІСНИХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ У МОДЕЛІ ВУЗЬКОЇ ЗОНИ

О. Бабич, М. Васюк, М. Матвіїв, О. Зінов'єв

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

Розраховано температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. ртутьвмісних високотемпературних надпровідних матеріалів для різних рівнів кисневого легування, оцінено параметри електронного спектра.

Ключові слова: коефіцієнт термо-е.р.с., ртутьвмісні надпровідникові матеріали, кисневе легування.

Під час дослідження високотемпературних надпровідників (ВТНП) важливо виявити взаємозв'язок між головними особливостями процесу перенесення носіїв заряду в нормальній фазі і розрахунковими чи модельними густинами станів в околі рівня Фермі E_F .

Теоретичний опис явища високотемпературної надпровідності купратів утруднений, оскільки нема надійної інформації про спектр електронів цих сполук. Згідно з зонними розрахунками, рівень Фермі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ та інших оксидів є поблизу вузького піка густини станів, утворених перекриттям p - і d -зон [3, 8]. Щоб пояснити особливості в поведінці ВТНП матеріалів, використовують модель, у якій наявна вузька смуга провідності на E_F [2, 3]. Є значні розбіжності висновків про роль різних атомів, їхніх позицій в елементарній комірниці у формуванні провідної зони. Дані зонно-структурних розрахунків засвідчують, що вузький пік у густині станів існує на фоні значно ширшої зони. Однак якщо рівень Фермі розташований усередині цього вузького енергетичного інтервалу, де значення густини станів більші, ніж за його межами, то цей пік відіграє провідну роль у властивостях нормальних станів і, можливо, надпровідних властивостях. Ширина такої зони близько $k_B T$. У цьому випадку всі її рівні можуть зробити значний внесок у перенесення електронів.

Нагадаємо, що абсолютні значення, нахил кривих температурних залежностей коефіцієнта Холла R_x , особливо опору ρ , змінюються залежно від дефектів структури, мікротріщин, гранулярності середовища. Внесок складової, пов'язаної з недосконаlostями, у коефіцієнт термо-е.р.с. α є значно меншим. Експериментальні дані щодо $\alpha(T)$, отримані різними авторами для зразків

тотожних складів, близькі між собою, простежується добра відтворюваність результатів, тому відмінності у значеннях та залежностях у разі зміни складу потрібно пояснювати особливостями електронної структури. Крім того, з використанням теоретичних виразів можна розрахувати абсолютні значення коефіцієнта термо-е.р.с., тоді як опір і коефіцієнт Холла можна обчислити з точністю до чинника константи. З огляду на зазначені вище особливості, ми виконали аналіз на підставі температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с.

Використання розрахункових густин станів [1, 5] засвідчило, що для пояснення транспортних властивостей $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ необхідно припустити значне (резонансне) підсилення піка густини станів, що може бути зумовлене впливом міжелектронних кореляцій. Розрахунок для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2, 3$) виконано на підставі модельного зображення піка густини станів у лоренцівській формі:

$$g(T) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{(E - E_d)^2 + \Gamma^2}, \quad (1)$$

де E_d – відстань піка від рівня Фермі; Γ – його ширина.
Температурна залежність коефіцієнта термо-е.р.с.

$$\alpha(T) = \frac{k_b}{eT} \frac{I_1}{I_0}, \quad (2)$$

де

$$I_1 = \int \sigma_E \left(-\frac{df}{dE} \right) (E - E_F) dE; \quad (3)$$

$$I_0 = \int \sigma_E \left(-\frac{df}{dE} \right) dE; \quad (4)$$

σ_E – провідність при $T \rightarrow 0$, чутлива до тонкої структури густини станів біля E_F ; $f(E - E_F)$ – функція розподілу Фермі. Вираз у знаменнику пропорційний до провідності

$$\sigma \approx I_0 = \int \sigma_E \left(-\frac{df}{dE} \right) dE. \quad (5)$$

З метою інтерпретації поведінки термо-е.р.с. оцінювали ступінь заповнення вузької зони електронами:

$$F(T) = \frac{\int f(E - E_F) g(E) dE}{\int g(E) dE}. \quad (6)$$

Отримані результати зручно аналізувати з погляду рівня кисневого вмісту ртутьвмісних ВТНП (недолегований, оптимально легований і перелегований стани). Експериментальні температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. недолегованих зразків ряду металооксидів $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2, 3$) мають

аномальний, відмінний від лінійного характер. Позитивні і порівняно великі в усьому діапазоні температур значення α зменшуються зі зростанням кисневого індексу δ , і наявний максимум зсувається в ділянку нижчих температур. На рис. 1, як приклад, показано експериментальні залежності термо-е.р.с. [6] для першого члена ртутного гомологічного ряду.

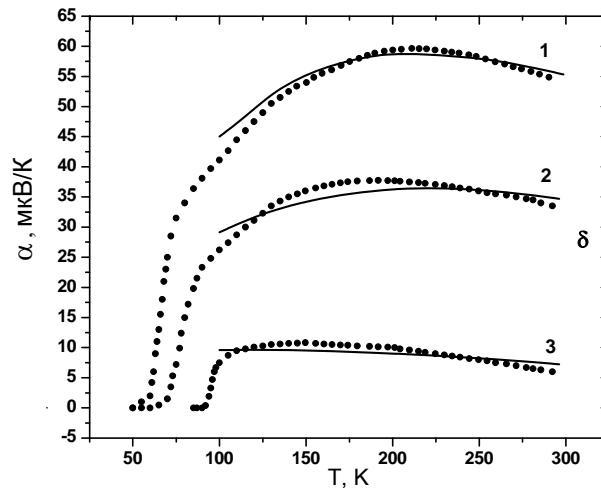


Рис 1. Експериментальні (позначені кружечками) та розрахункові (позначені лінією) температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. для сполуки $g\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: 1 – $E_d = -0,036$ eV, $\Gamma = 0,072$ eV, $F = 0,647 - 0,625$; 2 – $E_d = -0,022$ eV, $\Gamma = 0,071$ eV, $F = 0,594 - 0,579$; 3 – $E_d = -0,003$ eV, $\Gamma = 0,039$ eV, $F = 0,524 - 0,516$.

У разі вибору характеру розсіяння носіїв, треба пам'ятати, що під час інтерпретації залежностей $\alpha(T)$ з аналогічним типом поведінки для інтерметалічних систем на основі $4f$ -, $3d$ -перехідних елементів логічні результати можна отримати, приймаючи $\sigma_E \sim g^{-1}(E)$ (модель Мотта – достатньо слабке розсіяння, пов'язане, головню, з переходами з p - в d -стани) [4, 7]. Значення питомого опору для недолегованих зразків ртутьвмісних ВТНП порівняно високі [9]. Тому у виразі (3, 4) для σ_E використано залежності на основі формули Кубо–Грінвуда $\sigma_E \sim g^2(E)$ (загальніший випадок сильного розсіювання).

Для недолегованого стану $\alpha > 0$, відповідно, ступінь заповнення зони електронами $F > 1/2$ (пік густини станів є нижче E_F). Як доводять результати розрахунків, збагачення киснем (зростання кисневого індексу δ) приводить до зменшення заповнення зони електронами. У цьому випадку для окремого члена ртутного гомологічного ряду ($n=1, 2, 3$) рівень Фермі зсувається з ділянки порівняно малої густини станів і різкішої залежності $g(E)$ до середини зони (максимум густини станів і слабша залежність $g(E)$), а ширина зони зменшується. Такий рух E_F можна пов'язати з донорним ефектом кисню – здатністю захоплювати електрони. Це впливає на поведінку коефіцієнта термо-е.р.с.: значення α зменшуються, а максимум на температурній залежності зсувається в ділянку нижчих температур (див. рис. 1). Збільшення густини станів на рівні Фермі корелює з підвищенням температури переходу в надпровідний стан T_C .

Подібні закономірності простежуються (криві в максимально недолегованому стані [6]) і з переходом від одного члена гомологічного ряду до іншого. З наближенням піка до рівня Фермі значення густини станів зростають, ширина і ступінь заповнення вузької смуги зменшуються, що приводить до збільшення T_C і зменшення величини коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2 [6], див. таблицю).

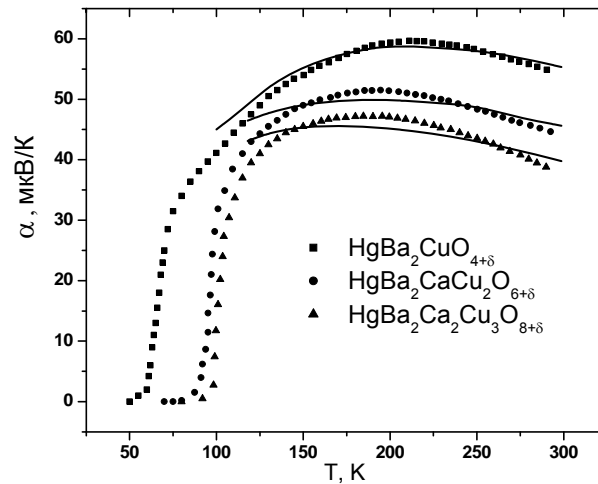


Рис. 2. Експериментальні (матеріал у максимально недолегованому стані [5]) (позначені квадратиком – $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$; позначені кружечком – $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$; позначені трикутником – $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) та розраховані (позначені лінією) значення коефіцієнта термо-е.р.с. для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1, 2, 3$).

Розраховані значення коефіцієнта термо-е.р.с. для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) і відповідні параметри лоренцівського піка густини станів $g(E)$ та ступеня заповнення зони

Недолеговані зразки	α_{max} , мкВ/К	Ed , еВ	Γ , еВ	F
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	59,6	-0,036	0,072	0,647–0,625
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$	51,5	-0,024	0,057	0,622–0,600
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	47,2	-0,020	0,052	0,610–0,588

У випадку переходу від недолегованих до оптимально легованих зразків ряду металооксидів $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) значення коефіцієнта термо-е.р.с. зменшуються, для деяких складів виникає інверсія знака α [6]. Добрі узгодження з результатами експериментальних досліджень при $T > T_C$ можна отримати, якщо розглядати пік густини станів як результат підсумовування двох симетричних лоренціанів різної ширини Γ_1 і Γ_2 , один з яких розташований вище, а інший – нижче рівня Фермі. Підсумковий пік у цьому разі має дещо асиметричну форму (рис. 3), що і приводить до інверсії знака α .

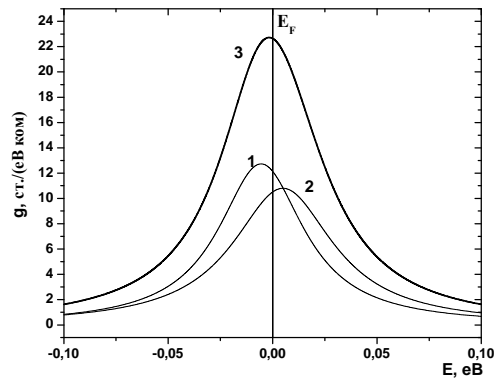


Рис. 3. Розподіл густини станів в околі рівня Фермі:
 1 – $Ed_1 = -0,0055$ eV; $\Gamma_1 = 0,025$ eV; 2 – $Ed_2 = 0,0049$ eV; $\Gamma_2 = 0,028$ eV;
 3 – $Ed = -0,0017$ eV; $\Gamma = 0,029$ eV.

Закономірності взаємозв'язку його параметрів з поведінкою коефіцієнта термо-е.р.с. є такими ж, як і у випадку недолегованих зразків. З віддаленням піка густини станів від E_F його ширина збільшується, значення коефіцієнта термо-е.р.с. за абсолютним значенням зростають (рис. 4).

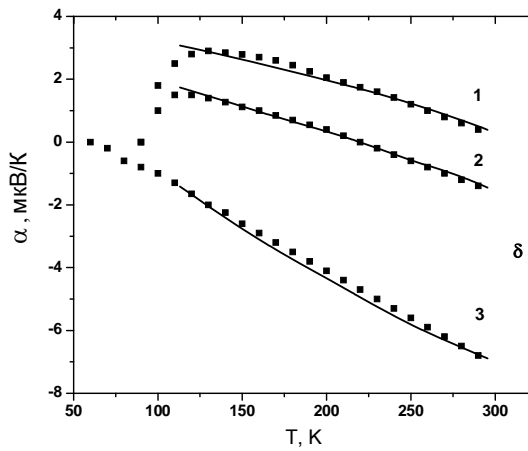


Рис. 4. Експериментальні (позначені кружечком) та розрахункові (позначені лінією) температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. для сполуки $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$:
 1 – $Ed = -0,0017$ eV; $\Gamma = 0,029$ eV; $F = 0,505-0,503$; 2 – $Ed = -0,0015$ eV;
 $\Gamma = 0,028$ eV; $F = 0,503-0,501$; 3 – $Ed = 0,0028$ eV; $\Gamma = 0,032$ eV; $F = 0,492-0,487$.

У певному діапазоні зміни значень інверсію знака α можна отримати, урахувавши рух рівня Фермі з температурою. Якщо густина електронних станів відмінна від отриманої в моделі вільних електронів, то загальна кількість електронів

$$n_0 = \int_{E_{\min}}^{\mu} f(E)g(E)dE, \quad (7)$$

де μ – хімічний потенціал,

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)+1}, \quad (8)$$

при $T = 0$, $\mu = E_F = 0$.

Зі зміною температури загальна кількість електронів n_0 не змінюється, тобто

$$\int_{E_{\min}}^{\mu} f(E)g(E)dE = \int_{E_{\min}}^0 g(E)dE, \quad (9)$$

або

$$\int_{E_{\min}}^0 f(E)g(E)dE + \int_0^{\mu} f(E)g(E)dE = \int_{E_{\min}}^0 g(E)dE. \quad (10)$$

Отже, рух μ з температурою можна отримати, розв'язавши рівняння:

$$\int_{E_{\min}}^{\mu} \frac{g(E)dE}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)+1} = \int_{E_{\min}}^0 g(E)dE. \quad (11)$$

У випадку перелегування, як свідчить аналіз обмеженої кількості наявних у літературі експериментальних кривих, температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. зсуваються в ділянку більших негативних значень [6]. У цьому разі допустима можлива зміна механізму розсіяння з сильного (наближення Кубо–Грінвуда) на слабе (модель Мотта).

Порівняння результатів на підставі використаного нами підходу із розрахунковими даними [2] щодо впливу особливостей трансформації зонного спектра на поведінку коефіцієнта термо-е.р.с. дало змогу виявити деякі неоднозначності, пов'язані, насамперед, зі способом вибору функцій диференційної провідності та густин станів $g(E)$, набором конкретних модельних параметрів, а також сукупністю використаних експериментальних результатів.

У цілому, температурні залежності коефіцієнта термо-е.р.с. задовільно описувані такими зонними параметрами, як відстань піка густини станів від рівня Фермі, його шириною і ступенем заповнення електронами. Отримана у використаному нами підході трансформація піка лоренцівської форми відповідає кореляції між густиною станів на E_F і T_C .

1. *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.

2. *Елизаров М.В., Лукин А.О., Гаусумянц В.Э.* Об особенностях строения и трансформации зонного спектра ртутных ВТСП // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. №12. С. 2133–2131.
3. *Казьмин С.А., Кайданов В.И., Лейсинг Г.* Термоэдс и удельное сопротивление оксидов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. С. 2655.
4. *Котерлин М.Д., Бабич О.И., Ясницкий Р.И.* Термо-эд.с. CeNi_5 с сильной нестабильностью f-электронов. Зонные эффекты // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. №5. С. 792–798.
5. *Agrawal B.K., Agrawal S.* Electronic structure and the van Hove singularity scenario in high- T_c $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ superconductor. Pressure effects // Physica C. 1994. Vol. 223. P. 8–20.
6. *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.
7. *Koterlyn M.D., Babych O.I., Koterlyn G.M.* Dependence of the CeNi_5 thermoelectric power on strong 4f-electron instability // J. of Alloys and Compounds. 2001. N 325. P. 6–11.
8. *Nowikov D.L., Freeman A.I.* Electronic structure and Fermi Surface of the $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ Superconductor // Physica C. 1993. Vol. 212. P. 233–238.
9. *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.

**THERMOELECTRIC POWER TEMPERATURE DEPENDENCIES
HG-CONTAINING HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS
IN NARROW BAND MODEL**

O. Babych, M. Vasyuk, M. Matvijiv, O. Zinovjev

*Ivan Franko Lviv National University
Dragomanova Str., 50, Lviv 79005, Ukraine
krem@relectronics.wups.lviv.ua*

Temperature dependencies of thermopower Hg-containing HTSC for different level of oxygen doping were calculated. The electronics spectrum parameters were estimated.

Key words: thermopower, Hg-containing HTSC, oxygen doping.

Стаття надійшла до редколегії 20.06.2005
Прийнята до друку 01.09.2005