Физика низких температур, 1996, т. 22, № 6, с. 679–682

Термоэдс и магнитотермоэдс в Bi–Sr–Ca–Cu–O

С. А. Алиев, С. С. Рагимов, В. М. Алиев

Институт физики АН Азербайджанской Республики, Азербайджан, г. Баку

Проведены исследования температурных и полевых зависимостей термоэдс $S(T, B)$ в висмутовых сверхпроводящих керамиках. Вблизи T_c обнаружен эффект «преждевременного» уменьшения термоэдс S, уширение $\Delta T(B)$, излом на кривых $B_{c2}(T)$ и сильное уменьшение S в нормальной фазе. Показано, что уширение $\Delta T(B)$ и изломы на кривых $B_{c2}(T)$ обусловлены в основном анизотропией B_{c2}, а уменьшение S с температурой в нормальной фазе — одновременным участием в проводимости электронов и дырок.

Здійснено дослідження температурних та полевих залежностей термоерс $S(T, B)$ у вісмутових надпровідних кераміках. Поблизу T_c виявлено ефект «передчасного» зменшення термоерс S, розширення $\Delta T(B)$, злами на кривих $B_{c2}(T)$ та сильне зменшення S в нормальній фазі. Показано, що розширення $\Delta T(B)$ і злами на кривих $B_{c2}(T)$ обумовлено в основному анізотропією B_{c2}, а зменшення S з температурою в нормальній фазі — одночасною участю у провідності електронів та дірок.

Введение

Интерес к исследованию термоэдс S в ВТСП был вызван в основном ее аномальной температурной и концентрационной зависимостью в металлической фазе [1–18]. В лантановых и иттриевых керамиках было обнаружено, что при определенном содержании кислорода в металлической фазе S в широком интервале не зависит от температуры, а перед фазовым переходом наблюдается максимум [1,7,9,12,13], в монокристаллических образцах проявляется анизотропия S, причем в направлении оси c она с температурой увеличивается, а в плоскости (ab) убывает [10]. Изучена зависимость S от содержания кислорода [9]. Показано, что в иттриевых керамиках 123 с увеличением содержания кислорода от 6,52 до 6,94 величина S уменьшается, при 6,98 термоэдс даже изменяет знак.

В висмутовых керамиках ход кривых $S(T)$ оказался намного круче [2,4,5]. Для объяснения обнаруженных аномалий выдвигались различные модели, на основе которых были решены некоторые задачи в явлениях переноса в ВТСП [13,14,17]. Вместе с тем имеются и проблемы, нуждающиеся в исследовании. Как известно, одним из дискутирующихся вопросов в ВТСП является эффект «преждевременного» уменьшения ρ. Можно было предположить, что данный эффект, независимо от его природы, должен проявляться на кривых $S(T)$. Известно и то, что критическое магнитное поле в сверхпроводниках принято в основном определять по данным о $\rho(B, T)$. Представляет интерес привлечение и других явлений. На наш взгляд, для этого наиболее подходящим является измерение термоэдс в магнитном поле. Как отмечалось, все еще не выявлена основная причина резкого уменьшения S с температурой. С целью рассмотрения перечисленных вопросов в настоящей работе анализируются результаты по изучению зависимостей $S(T)$ и $S(B, T)$ в висмутовых керамиках при различных концентрациях дырок в них.

Эксперимент

Образцы, полученные методом «твердотельного» синтеза, были выбраны после рентгеновского фазового анализа и соответствовали фазе 2312. Измерения S проводились четырехзондовым методом относительно меди на установке, описанной в [19], при различных фиксированных температурах, стабилизация которых обеспечивалась в области 60–77 K с точностью до 0,05 K, а при $T > 77$ K — до 0,1 K. Температуры 60–77 K были получены с помощью регулятора давления паров жидкого азота. Перепад температур в области перехода не превышал 0,5–1,5 K. При определении S учитывались термоэдс подводящих проводов.

На рис. 1 показаны температурные зависимости S различных образцов. Как видно, характер кривых $S(T)$ для всех образцов почти одинаков. За ~ 10 градусов до фазового перехода S проходит через максимум, далее убывает с температурой. В образцах с большим значением S максимум уширяется, а $S(T)$ убывает более резко. При понижении температуры со 120–130 K термоэдс подобно ρ «преждевременно» убывает. На рис. 2 представлены зависимости $S(T, B)$ при различных значениях магнитного поля. Как видно, с ростом B увеличивается ширина перехода $\Delta T(B)$. Заметно, что уширение происходит в основном за счет вытягивания

© С. А. Алиев, С. С. Рагимов, В. М. Алиев, 1996

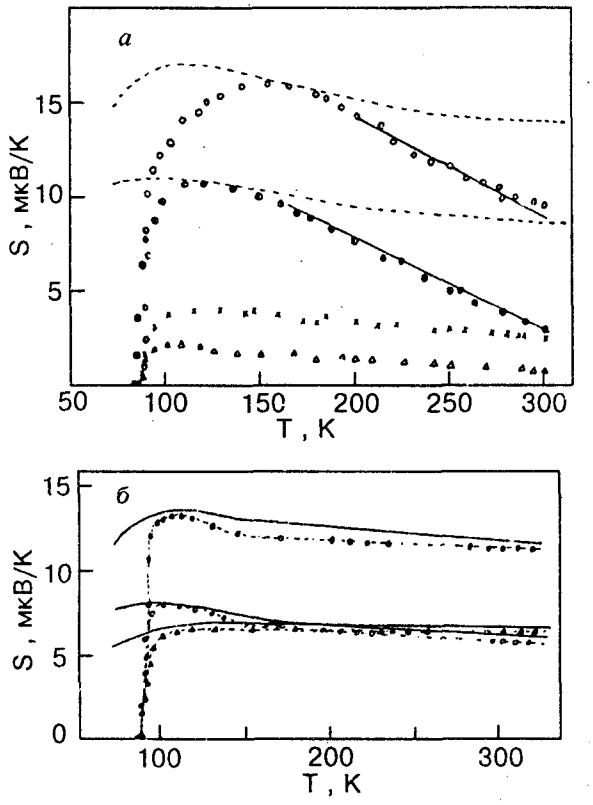

Рис. 1. Температурные зависимости экспериментальных и расчетных термоэдс висмутовых (*а*) и иттриевых (*б*) керамик.

нижней (низкотемпературной) части кривых $S(T)$. По данным о $S(T, B)$ и $\rho(T, B)$ определены температурные зависимости верхнего критического по-

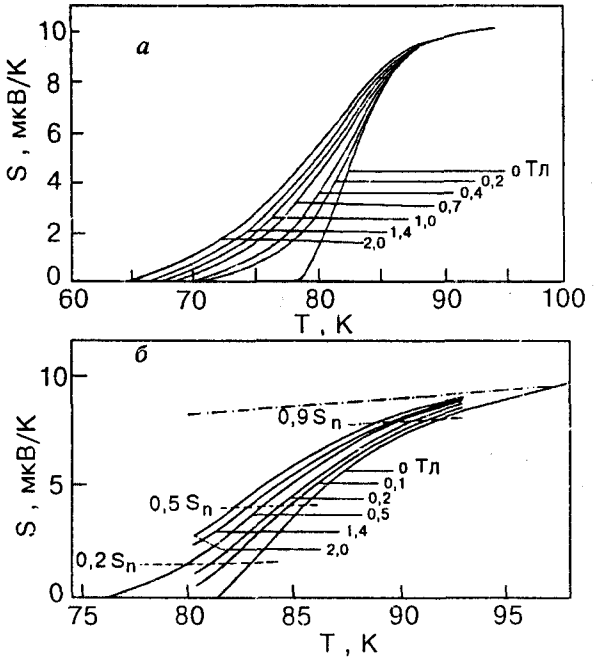

Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс при различных магнитных полях и T_c, K = 83 (*а*); 86 (*б*).

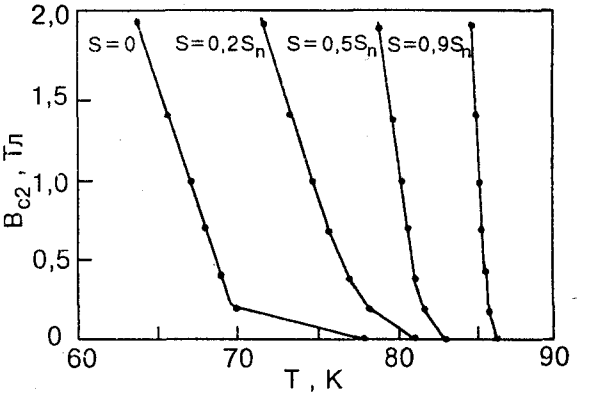

Рис. 3. Температурные зависимости верхнего критического поля B_{c2} при различных величинах термоэдс.

ля $B_{c2}(T)$ (рис. 3) при $S = 0$; $0{,}2S_n$; $0{,}5S_n$; $0{,}9S_n$ (S_n — термоэдс, обусловленная электронами). Как видно, при $B_{c2} = 0{,}2$ Тл на кривых $B_{c2}(T)$ имеется излом.

Обсуждение результатов

Теория термоэдс для ВТСП, рассмотренная в [12], основана на результатах зонного расчета лантановых и иттриевых СП [20]. Согласно этой модели [20], уровень Ферми в них находится вблизи узкого типа $\Delta\varepsilon$ плотности состояний $g(\varepsilon)$, обусловленного перекрытием p- и d-зон кислорода и меди. С учетом этого в [12] получено выражение для S в случаях $\Delta\varepsilon > kT$ и $\Delta\varepsilon < kT$ подобно электронным процессам в некристаллических веществах. В [13] данная модель была развита для произвольной $\Delta\varepsilon$, что позволило количественно описать результаты по S и ρ и определить ширину разрешенной зоны $\Delta\varepsilon$ в каждом отдельном случае. В [13,15] эта модель была апробирована для иттриевых керамик (рис. 1,*б*). Было показано, что в случае $\Delta\varepsilon \approx kT$ ($S = (k/e)\ln((1 - F)/F) = \text{const}$) термоэдс действительно не зависит от T в широком интервале, а вблизи 100 K проходит через максимум. Полагая, что перекрытие p- и d-зон кислорода и меди имеется и в висмутовых системах, применим данную модель и для висмутовых СП.

На рис. 1,*а* пунктирными линиями представлены результаты расчетов $S(T)$, проведенных по методике, описанной в [13,15]. Как видно из расчетных кривых, вблизи 100 K S проходит через максимум, затем с повышением T слегка уменьшается, причем максимум наиболее четко выражен в образцах с большим значением S. Однако экспериментальные величины S уменьшаются с T сильнее, чем теоретические, что, по нашему мнению, обусловлено участием в проводимости одновременно и электронов.

Как известно, в случае двух типов носителей заряда S можно представить в виде

$$S = \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} S_p + \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} S_n ,$$

где S_p и S_n — термоэдс, обусловленные дырками и электронами; $\sigma_p = e\mu_p p$, $\sigma_n = e\mu_n n$, μ_p, μ_n, p, n — проводимости, подвижности и концентрации соответственно дырок и электронов. В данном случае S и $(\sigma_p + \sigma_n)$ — экспериментальные значения общей термоэдс и проводимости; S_p — расчетные значения S, представленные на рис. 1,*а* пунктирной линией. Следовательно, для полного теоретического определения S необходимо знать соответствующие значения $\sigma_p(T)$, $\sigma_n(T)$ и $S_n(T)$. При известных велечинах эффективных масс электронов и дырок отношение σ_p / σ_n сводится к вычислению p/n. Поскольку концентрация дырок известна (из данных по эффекту Холла в области, где роль n незначительна) и от T не зависит, задача сводится к определению $n(T)$. Эффективная масса дырок была оценена по данным о S_p и p ($m_p^*/m_0 \approx 1$), а для электронов по аналогии было принято $m_n^*/m_0 = 0{,}4$. Термоэдс S_n рассчитывалась по формуле $S_n = -(k\pi^2/2e)(kT/\mu^*)$, справедливой для вырожденного электронного газа. Для двух образцов удовлетворительное согласие достигалось при значениях $n_{225\ K} = 1{,}6 \cdot 10^{18}$; $n_{250\ K} = 2{,}5 \cdot 10^{18}$; $n_{275\ K} = 2{,}8 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Результаты расчета S представлены на рис. 1,*а* сплошными кривыми. Таким образом, наличие электронов в проводимости висмутовых ВТСП не вызывает сомнения, хотя возникает вопрос о природе энергетических зон для электронов и дырок. Этот вопрос анализируется в работе [2], в которой высказано предположение о том, что основными носителями заряда в отрицательно заряженных плоскостях CuO_2 являются дырки, а в положительно заряженных плоскостях $(BiO)_2$ — электроны. В монокристаллах в направлении оси c в проводимости преобладают дырки, а в перпендикулярном оси c направлении перенос заряда может осуществляться как с помощью дырок в плоскости CuO_2, так и электронами в слоях $(BiO)_2$. Отмечается и то, что наблюдаемая в керамических образцах зависимость $S(T)$ соответствует поведению термоэдс в плоскости ab. Можно полагать, что в керамических образцах проводимость должна осуществляться переносом зарядов, содержащихся в каждой из этих прослоек.

Из рис. 1 следует, что, действительно, экспериментальные значения S при $T < 120$–130 K отличаются от расчетных, т.е. S с понижением температуры убывает. Как упоминалось, это явление соответствует эффекту «преждевременного» уменьшения сопротивления в ВТСП. «Преждевременное» уменьшение вблизи СП перехода связывается с дополнительной парапроводимостью. Известно, что в материалах с трехмерной СП вклад $\Delta\sigma$ мал, но он может сильно возрастать в ВТСП с малой длиной когерентности и малой удельной проводимостью. Согласно теории [21], в случае двумерной проводимости температурная зависимость $\Delta\sigma$ имеет вид $\Delta\sigma_{2\Delta}(T) \sim ((T - T_c)/T_c)^{-1}$, а при трехмерной $\Delta\sigma_{3\Delta}(T) \sim ((T - T_c)/T_c)^{-1/2}$. Данные о $\Delta\sigma$ показали, что в области температур от T_c до $1{,}05\ T_c$ поведение $\Delta\sigma(T)$ соответствует зависимости $T^{-1/2}$, а при $T > 1{,}05T_c$ наблюдается более крутое падение, указывающее на проявление двумерности СП. Имеются и альтернативные механизмы, объясняющие данное явление. В [22] предполагается, что оно связано с проявлением в ВТСП фликер-шума. Поддерживая эту мысль, в [23] отмечается, что особенностью ВТСП является наличие в них локальной СП — метастабильных образований, отделенных от нормального состояния энергетическим барьером ΔE, вероятность заселения которых увеличивается с понижением T как $\exp(\Delta E/kT)$, т.е. возрастание парапроводимости должно иметь активационный характер: $\Delta\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/kT)$. При наличии таких образований, согласно общей теории явлений переноса, термоэдс также должна убывать экспоненциально: $(\Delta S)^{-1} \sim \exp(\Delta E/kT)$. Экспериментальные результаты по определению $\Delta\sigma(T)$ и $\Delta S(T)$ находятся в качественном согласии с этой моделью. Однако на данном этапе трудно отдать предпочтение какой-либо из моделей.

Для объяснения уширения $\Delta T(B)$ и изломов $B_{c2}(T)$ привлекаются несколько механизмов, действующих иногда одновременно: это влияние неоднородностей из СП фаз (особенно в иттриевых керамиках) и межгранульных связей, анизотропия B_{c2}, квазидвумерность СП и др.

Анализ данных о $S(B, T)$ показал, что для некоторых образцов играет роль наличие полифазности. Однако с целью устранения этого механизма строго отобраны однофазные образцы. Поэтому следует остановится на наиболее вероятном механизме — влиянии анизотропии B_{c2} на $\Delta T(B)$.

В [24] описана методика определения величины анизотропии B_{c2} в керамических образцах. Оценки показали, что, например, для исследуемого образца № 36 висмутовой керамики $B_{c2}^{\perp} \simeq 100$ Тл и $B_{c2}^{\parallel}(0) \simeq 400$ Тл. Следовательно, сильное различие производных $\partial B_{c2}^{\perp}/\partial T$ и $\partial B_{c2}^{\parallel}/\partial T$ дает основание считать, что в висмутовых керамиках существен-

ное влияние на уширение $\Delta T(B)$ и изломы B_{c2} оказывает анизотропия B_{c2}.

1. L. Forro, M. Raki, J. V. Herg, and G. Avache, *Solid State Commun.* 69, 1097 (1989).
2. И. Тот, Г. Х. Панова, В. Д. Горобченко и др. *СФХТ* **3**, 1821 (1990).
3. V. V. Moshalkov, *Solid State Commun.* **73**, 777 (1990).
4. C. N. R. Rao et. al., *Physica* C165, 183 (1990).
5. L. Forro et. al., *Solid State Commun.* 73, 501 (1990).
6. A. K. Bhatnagar et. al., *Solid State Commun.* **73**, 53 (1990).
7. S. Yan et. al., *Solid State Commun.* 65, 355 (1988).
8. А. К. Гейм, С. В. Дубонос, *СФХТ* 2, 7 (1989).
9. Ю. М. Байков и др., *СФХТ* 3, 254 (1990).
10. А. Т. Бурков, В. Н. Васильев и др., *СФХТ* 3, 258 (1990).
11. В. В. Дякин, В. С. Ефанов, В. М. Огенко, М. А. Танатар, А. И. Акимов, *СФХТ* 3, 453 (1990).
12. В. И. Цидильковский, И. М. Цидильковский, *ФММ* **65**, 83 (1988).
13. С. А. Казмин, В. И. Кайданов, Г. Дейсинг, *ФТТ* **30**, 2955 (1988).
14. В. Л. Гинзбург, *Письма в ЖЭТФ* 49, 50 (1989).
15. С. А. Алиев и др., *Препринт N 348 ИФАН Аз. ССР*, Баку (1990).
16. С. А. Алиев и др., *Препринт N 102 НПО КИ*, Баку (1990).
17. S. A. Aliev, D. A. Bagirov, S. S. Ragimov, V. M. Aliev, I. A. Ismailov, and A. Sh. Mechtiev, *J. Rare Earths* 3, 1060 (1991).
18. S. A. Aliev, S. S. Ragimov, and D. A. Bagirov, *Turkish J. of Physics* 18, 1051 (1994).
19. С. А. Алиев и др., *Изв. АН Аз. ССР, Сер. физ.-тех. и мат. наук* N 6, 67 (1982).
20. L. Mattheis, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1028 (1987).
21. L. C. Aslamasov and A. I. Larkin, *Phys. Lett.* A26, 238 (1968).
22. С. В. Ярцев, А. Ф. Прекул, Н. В. Волкенштейн, *ФНТ* 13, 232 (1987).
23. А. Ф. Прекул, В. А. Рассохин, А. Б. Рольшиков, Н. И. Щеголихина, С. В. Ярцев, *СФХТ* 3, 381 (1990).
24. Л. И. Глазман и др., *Письма в ЖЭТФ* 46 (приложение), 148 (1987).

Thermo- and magnetothermoelectric power in bismuth HTSC

S. A. Aliev, S. S. Ragimov, and V. M. Aliev

Temperature and magnetic field dependences of thermoelectric power $S(T, B)$ in bismuth superconducting ceramics have been investigated. Near $T > T_c$ one can observe a «premature» decrease of thermoelectric power S, a broadening of $\Delta T(B)$, kinks in the $B_{c2}(T)$ curves and a strong decrease of S in the normal phase. The broadening of $\Delta T(B)$ and the kinks in the $B_{c2}(T)$ are shown to be due to the anisotropy of B_{c2}, and the decrease of $S(T)$ in the normal phase to the simultaneous involvement of electrons and holes in conductivity.