Физика низких температур, 1996, т. 22, № 9, с. 1028–1031

Термоэдс керамических сверхпроводников $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ и $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$ под давлением

В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН,
Россия, Московская обл., 142092, г. Троицк
E-mail: itskev@ns.hppi.troitsk.ru

Статья поступила в редакцию 10 октября 1995 г., после переработки 20 февраля 1996 г.

На керамическом образце, содержащем 75% $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ и 10% $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$, измерены термоэдс α и электросопротивление ρ в диапазоне температур 95–300 K под давлением до 10 кбар. Обнаружены два сверхпроводящих перехода при $T_{c1}(0) = 132{,}4$ K и $T_{c2}(0) = 118{,}1$ K, которые связываются соответственно с фазами Hg-1223 и Hg-1234. С увеличением давления критические температуры обеих фаз растут со скоростью 0,2 K/кбар. При $T = 200$ K $d \ln \alpha/dP \simeq 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ кбар$^{-1}$.

На керамічному зразку, який містить 75% $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ та 10% $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$, виміряно термоерс α і електроопір ρ в діапазоні температур 95–300 K під тиском до 10 кбар. Виявлено два надпровідних переходи при $T_{c1}(0) = 132{,}4$ K та $T_{c2}(0) = 118{,}1$ K, які зв'язуються відповідно з фазами Hg-1223 і Hg-1234. Із збільшенням тиску критичні температури зростають з швидкістю 0,2 K/кбар. При $T = 200$ K $d \ln \alpha/dP \simeq 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ кбар$^{-1}$.

Как установлено в [1], большой вклад в изучение корреляции между термоэдс и T_c в ВТСП купратах могут внести эксперименты под давлением. Известно, что величина dT_c/dP для ВТСП гораздо чувствительнее к допированию, чем сама T_c. Для исследования этого факта было проведено изучение термоэдс иттриевых ВТСП под давлением при различном содержании кислорода [2]. Представляется интересным проведение подобных экспериментов на ртутных ВТСП купратах, обладающих в настоящее время самой высокой T_c и отличающихся по кристаллической структуре. Как будет показано ниже, купратам Hg свойственны те же тенденции в температурной зависимости термоэдс и электросопротивления, которые наблюдаются и в иттриевых купратах. Из-за более слабой связи в решетке купраты Hg обладают тетрагональной структурой без ортогонального искажения, четко выраженной слоистостью и имеют много гомологов ($HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$ с разным n).

Влияние гидростатического давления на термоэдс α в орторомбической решетке в соединениях $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и $YBa_2Cu_4O_8$ описано нами ранее в работах [2,3]. В них действие давления приводило к увеличению T_c и падению α, что в первом соединении коррелировало с допированием кислородом. Подобное же влияние давления на α сохранялось и при переходе (с уменьшением x) соединения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в несверхпроводящую тетрагональную фазу [4]. Новая возможность исследования действия давления на термоэдс ВТСП купратов, но уже в сверхпроводящей тетрагональной фазе появилась вместе с успехами в синтезе семейства купратов на основе ртути, достигнутыми при использовании для синтеза управляемой камеры квазигидростатического давления [5].

Появление ряда новых работ (например, [6]) позволяет проанализировать наши данные по Hg-купратам в свете излагаемых там модельных представлений.

1. Методика и образцы

Технология изготовления керамических образцов ртутных ВТСП, использованных нами, описана в работе [5]. Рентгеновский анализ исследованного образца N 26 [5] показал наличие следующих фаз: 75% $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$, 10% $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$, 5% $Ba_2Cu_3O_{5+x}$. 10%-ного состава идентифицировать не удалось. Присутствие фазы $CaHgO_2$ обнаружено не было.

Размеры образца составляли 1,9×1,5×1,1 мм. Контакты на образец наносились путем осаждения

© В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, 1996

на его торцы серебра из растворенной в толуоле серебряной пасты и последующей сушки при 50 °С. Затем с помощью припоя In-Bi нижний контакт припаивался к обтюратору, а верхний — к катушке с нагревателем. Потенциальные контакты из медной проволоки (d = 50 мкм) для измерения ρ присоединялись к образцу на расстоянии 0,3 мм с помощью осажденного серебра.

Измерения термоэдс α и электросопротивления ρ проводили в диапазоне температур 95–300 К и под гидростатическим давлением до 10 кбар по методике, описанной ранее [2,7].

2. Результаты и обсуждение

Термоэдс α. На рис. 1 представлена зависимость термоэдс α от температуры при разных давлениях. Общий вид кривых напоминает кривые по термоэдс иттриевой керамики с содержанием кислорода $x = 0{,}82$ [6] или 0,9 [2]. Имеется максимум α в интервале 160–165 К, выше которого происходит линейный спад термоэдс со скоростью $d\alpha/dT = -2{,}0\cdot10^{-2}$ мкВ/К^2. Ниже максимума имеются два резких скачка при $T_1 = 135$ К и $T_2 = 120$ К (рис. 1, вставка). Скачки термоэдс мы связываем со сверхпроводящими переходами разных фаз в Hg-керамике. Скачок α при $T_1 = 135$ К приписываем фазе Hg-1223, а заметно меньший скачок при $T_2 = 120$ К — фазе Hg-1234 [8]. Давление вызывает рост средней температуры перехода в обеих фазах. При этом с учетом экспериментальной погрешности определения скорости роста величины T_c совпадают: $dT_{c1,2}/dP = 0{,}2$ К/кбар. Для сравнения в Y-керамике такая скорость соответствует содержанию кислорода $x < 0{,}9$ [2]. Линейная экстраполяция данных T_c, полученных под давлением, к точке $P = 0$ дала для температуры перехода фазы Hg-1223 $T_{c1}(0) = 132{,}4$ К, а для фазы Hg-1234 $T_{c2} = 118{,}1$ К. Ширина крутого линейного спада α для фазы (1223) $-\Delta T_1 = 0{,}6$–$1{,}4$ К, а для фазы (1234) $-\Delta T_2 = 1{,}4$–$2{,}0$ К. Скорость уменьшения α с T при $T > T_{max}$ остается почти не зависящей от давления, оставаясь в пределах $d\alpha/dT = -(2{,}0 \pm 0{,}05)\cdot10^{-2}$ мкВ/К^2. Слабая зависимость $\alpha(T)$ в этой области для ртутных и других ВТСП купратов служит свидетельством применимости квазиклассической модели [6] для описания в них явления термоэдс.

Полученные нами результаты по влиянию давления на зависимости $\alpha(T)$ для купратов Hg-1223 и Hg-1234, хотя и отличаются от аналогичных данных для иттриевых ВТСП, тем не менее позволяют провести некоторый анализ, подобный сделанному в работе [6].

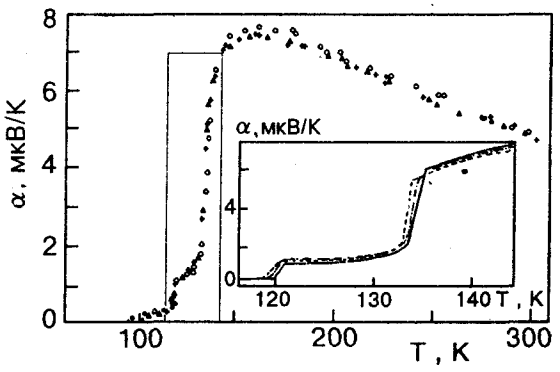

Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс α двухфазного образца (Hg-1223 + Hg-1234) при разных давлениях P, кбар: 4,3 (△); 6,4 (+); 10 (○). На вставке: при давлениях P, кбар: 4,3 (- - -); 6,4 (—·—); 10 (——).

Величина α в области $T > T_{max}$ с ростом P слабо увеличивается. Для $T = 200$ К производная $d\ln\alpha/dP \simeq +3{,}8\cdot10^{-3}$ кбар$^{-1}$. Для $T = 300$ К линейная аппроксимация по давлению не вносит ясность даже в знак производной. Для Y-керамики с любым содержанием кислорода $d\ln\alpha/dP < 0$ [2]. Положительный знак $d\alpha/dP$ наблюдался нами ранее лишь в монокристалле $EuBa_2Cu_3O_{6+x}$ с малым x, обладающем, как и исследуемые ртутные купраты, тетрагональной симметрией [9]. Возможно, отличием симметрии и объясняется более слабое воздействие (притом противоположного знака) давления на термоэдс в Hg-купратах по сравнению с Y-купратами. В более анизотропной орторомбической решетке и без давления происходит расщепление седловой точки (ссылка [18] в работе [6]), что должно сказаться на величине термоэдс и характере ее зависимости от давления.

Поскольку исследуемый образец двухфазный, для оценки величины термоэдс обеих фаз α^0_{1223} и α^0_{1234} при сверхпроводящих переходах мы сделали элементарный расчет с учетом процентного содержания фаз. Произведенная оценка дала $\alpha^0_{1223} = 7{,}1$ мкВ/К и $\alpha^0_{1234} = 10{,}2$ мкВ/К. Значение α^0_{1223} близко к значению 8,5 мкВ/К, полученному в [10] для монокристалла Hg-1223 в плоскости (a,b).

Согласно принятым в настоящее время представлениям, величина и знак термоэдс в Y-, Ta-, Bi- и Hg-купратах определяются в основном не числом CuO_2-плоскостей, а концентрацией носителей в этих плоскостях, которая может меняться путем замещения атомов основного вещества разными элементами либо допированием кислородом

[1,11]. К сожалению, мы не можем проверить, где на обобщенном графике $\alpha(290\ \text{K}) = f(T_c/T_{cmax})$ [1, рис. 3], предлагаемом для Y-, Ta- и Bi-купратов, располагаются исследуемые нами Hg-1223 и Hg-1234. Для этого, как и для дальнейших экспериментов, нужно иметь ряд однофазных образцов с различным содержанием кислорода, чтобы надежно определить $\alpha(290\ \text{K})$ и T_{cmax} данного соединения. Наш образец не подвергался после изготовления насыщению кислородом, и можно полагать, что концентрация носителей обеих фаз не оптимальна, а T_{c1} и T_{c2} не максимальны. Об этом свидетельствует и достаточно сильная зависимость T_c от давления [2]. Если предположить, что значение $\alpha(290\ \text{K})$, равное 5 мкВ/К, для нашего двухфазного образца обусловлено в основном фазой Hg-1223, то, согласно зависимости $\alpha(290\ \text{K}) = f(T_c/T_{cmax})$ [1], степень недолегирования кислородом выразится значением $T_c/T_{cmax} = 0{,}92$. Близкие значения $\alpha(290\ \text{K})$, T_c и T_c/T_{cmax} были получены из измерений термоэдс в плоскости (a,b) в монокристаллах Hg-1223, которые после изготовления также не подвергались дополнительному допированию кислородом [10].

Электросопротивление ρ. Общий ход электросопротивления представлен на рис. 2, а более подробно в области переходов — на вставке рис. 2. Ввиду двухфазности и зернистой структуры ρ образца довольно велико. При $P = 0$ сопротивление $\rho^0_{300K} = 0{,}04$ Ом·см и падает с уменьшением T до $\rho^0_{100K} = 0{,}02$ Ом·см. От критической температуры до $T \simeq 240$ К сопротивление растет линейно, как это следует из теории (см., например, [6]). Однако выше этой температуры скорость роста начинает заметно уменьшаться. Скачки электросопротивления при $T_1 = 130$ К и $T_2 = 120$ К (рис. 2, вставка) мы связываем со сверхпроводящими переходами в фазах Hg-1223, Hg-1234. Эти скачки невелики и составляют соответственно 4 и 8%. Линейная экстраполяция к точке $P = 0$ дала значения $T_{c1} \simeq$ $\simeq 131$ К и $T_{c2} \simeq 118$ К, что в среднем всего на 1 К ниже данных, определенных по α (таблица). Ширина перехода ΔT по ρ составляла 3–6 К и превышала ширину перехода по α в три раза. Скорость изменения T_c под давлением составляла $dT_{c1}/dP =$ $= 0{,}13$ К/кбар и $dT_{c2}/dP = 0{,}17$ К/кбар, что несколько ниже данных, полученных из α, и, возможно, связано с меньшей точностью определения самой T_c.

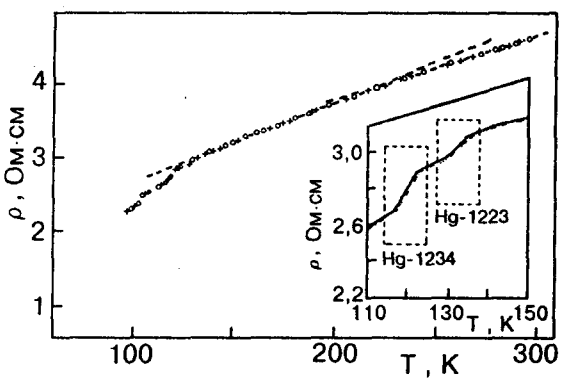

Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления ρ двухфазного образца (Hg-1223 + Hg-1234) при разных давлениях P, кбар: 6,4 (+); 10 (○). Вставка: при $P = 6{,}4$ (——) и 10 кбар (–·–).

Таблица

Температуры перехода образцов Hg-керамики при $P = 0$, определенные из результатов измерений различных физических характеристик

Метод измерения	T_{c1}	T_{c2}
	К	
Термоэдс	132,4	118,1
Электросопротивление	130,6	117,5
Магнитная восприимчивость	116,5	106,0

Магнитные измерения на данном образце при атмосферном давлении дали значительно меньшие, чем определенные по α и ρ, средние температуры сверхпроводящих переходов: $T_{c1} = 116{,}5$ К для фазы Hg-1223 и $T_{c2} = 106$ К для фазы Hg-1234 (таблица). Более низкую T_c из магнитных измерений по сравнению с T_c из измерений электросопротивления наблюдали и в работе [12] на образцах из чистой фазы Hg-1223 и из смеси фаз Hg-1223 и Hg-1234.

Авторы благодарят Т. И. Дюжеву и И. Г. Куземскую за приготовление образцов, К. А. Локшина за проведение рентгеновских измерений по определению параметров структуры и фазового состояния образца и А. Е. Луппова за определение температуры сверхпроводящего перехода методом магнитных измерений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 93-02-14235) и национальной программы по ВТСП (проект № 93080).

1. S. D. Obertelli, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, *Phys. Rev.* **B46**, 14928 (1992).
2. В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, Н. М. Котов, *ФНТ* **16**, 1016 (1990).
3. В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, *ФНТ* **19**, 835 (1993).
4. В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, *ФНТ* **20**, 76 (1994).
5. Е. С. Ицкевич, Т. И. Дюжева, И. Г. Куземская, К. А. Локшин, *Неорганические материалы* (в печати).
6. D. M. Newns, C. C. Tsuei, R. P. Huebeener, P. J. M. van Bentum, P. C. Patnaik, and C. C. Chi, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1691 (1994).
7. С. Л. Будько, А. Г. Гапотченко, Е. С. Ицкевич, В. Ф. Крайденов, *ПТЭ* **N5**, 189 (1986).
8. A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993); L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, J. G. Lin, F. Chen, L. Beauvais, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, *Physica* **C213**, 261 (1993); S. Kasakov, E. S. Itskevich, L. N. Bogacheva, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **58**, 340 (1993).
9. В. Ф. Крайденов, Е. С. Ицкевич, *ФНТ* **18**, 1187 (1992).
10. A. Carrington, D. Colson, J. Dumont, C. Ayache, A. Bertinotti, and J. F. Marucco, *Physica* **C234**, 1 (1994).
11. C. K. Subramaniam, M. Paranthaman, and A. B. Kaiser, *Physica* **C222**, 47 (1994).
12. H. Ihara, M. Hirabayashi, H. Tanino, K. Tokiwa, H. Ozawa, Y. Akahama, and H. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1732 (1993).

Thermopower of ceramic $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ and $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$ superconductors under pressure

V. F. Kraidenov and E. S. Itskevich

The temperature dependence of thermopower α of a sample, contained 75% $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ (Hg-1223 phase) and 10% $HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$ (Hg-1234 phase), was studied in a 95-300 K temperature range under hydrostatic pressure up to 10 kbar. Two superconductive transitions were observed at 132 and 118 K, which were thought to be associated with Hg-1223 and Hg-1234 phases, respectively. Pressure increases T_c of both phases with a rate of 0.2 K/kbar. At $T = 200$ K, $d \ln \alpha / dP \simeq 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ kbar^{-1}.