

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС (Nd_{2/3}Ce_{1/3})₄(Ba_{2/3}Nd_{1/3})₄Cu₆O_{16+x} ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© М.В.Патракеев, И.А.Леонидов, А.А.Лазтин, В.Л.Кожевников

Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 27 февраля 1996 г.)

Электропроводность и термоэдс купрата (Nd_{2/3}Ce_{1/3})₄(Ba_{2/3}Nd_{1/3})₄Cu₆O_{16+x} измерены в интервале температур 725–875°С и давлений кислорода 10⁻⁴–1 atm. Во всем изученном диапазоне внешних параметров подвижность дырочных носителей заряда является термически активированной. В зависимости от содержания кислорода величина подвижности μ меняется в интервале значений 0.0025–0.01 cm²/V · s, характерном для поляронов малого радиуса. Совместный анализ данных электропроводности и термоэдс свидетельствует в пользу того, что заряд подвижных носителей равен $2e$.

В публикациях [1–3] Мотт интерпретирует ряд экспериментальных данных, касающихся свойств слоистых купратов, исходя из гипотезы о наличии в этих соединениях парных ассоциатов носителей заряда, практически недиссоциированных вплоть до высоких температур. Такая, несущая удвоенный заряд, псевдочастица неизбежно сильно поляризует свое окружение. Образующийся при этом диэлектрический биполярон должен иметь небольшую термически активируемую подвижность. В этой связи представляет интерес исследование высокотемпературной электропроводности и термоэдс купратов, позволяющее не только в принципе определить поведение подвижности, но и установить абсолютную величину заряда подвижных носителей.

В качестве объекта для измерения электропроводности и термоэдс при высоких температурах в данной работе выбрано соединение (Nd_{2/3}Ce_{1/3})₄(Ba_{2/3}Nd_{1/3})₄Cu₆O_{16+x}, имеющее широкую область гомогенности по кислороду, что позволяет легко контролировать как содержание кислорода в образце, так и достижение термодинамического равновесия во время измерений. Соответствующая равновесная $P(O_2) - T - x$ -диаграмма определена нами ранее [4]. Соединение удобно также тем, что в отличие от купратов семейства YBa₂Cu₃O_{6+x} существует только в тетрагональной модификации во всей области гомогенности по кислороду. Экспериментальные данные получены в области температур 725–875°С и давлений кислорода 10⁻⁴–1 atm. Результаты интерпретированы в рамках представлений об активационной миграции поляронов, переносящих удвоенный элементарный заряд.

1. Объект и методы исследования

Семейство твердых растворов $(Ln_{2/3}Ce_{1/3})_4(Ba_{2/3}Ln_{1/3})_4Cu_6O_{16+x}$, где Ln — лантаноид или Y, было идентифицировано в [5]. Тетрагональная элементарная ячейка соединения состоит из металл-кислородных слоев, чередующихся в направлении кристаллографической оси c . Четыре медь-кислородных слоя CuO_2 , приходящиеся на элементарную ячейку, имеют постоянный состав, а два слоя $CuO_{x/2}$ имеют переменный состав по кислороду. Образец $(Nd_{2/3}Ce_{1/3})_4(Ba_{2/3}Nd_{1/3})_4Cu_6O_{16+x}$ был синтезирован из оксидов Nd_2O_3 (99.996%), CeO_2 (99.95%), CuO (99.99%) и карбоната $BaCO_3$ (99.93%). Для контроля фазового состава продукта синтеза и образцов после высокотемпературных экспериментов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение). В пределах точности метода образцы являлись однофазными. Величина параметров элементарной ячейки при комнатной температуре составляла $a = 3.859(5)$ и $c = 28.48(2)$ Å. Для электрофизических измерений использовали керамические образцы, полученные методом горячего прессования. Проводимость измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе, используя образец размером $2 \times 2 \times 12$ mm с предварительно нанесенными платиновыми контактами, плотность тока при измерениях составляла $10\text{--}20$ mA/cm². Величину термоэдс определяли по отношению к платине при температурном градиенте от 4 до 10 K/cm. Парциальное давление кислорода в измерительной ячейке задавали и контролировали с помощью электрохимического насоса и датчика соответственно. Измерения электропроводности и термоэдс проводили при увеличении и уменьшении как температуры, так и давления кислорода. Отсутствие гистерезиса на полученных зависимостях указывало на отсутствие реакции между образцом и электродами и корректность измерений. Электрические параметры эксперимента измеряли с помощью нановольтметра Solatron 7081.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, a, b представлены экспериментальные результаты, полученные при измерении электропроводности σ и термоэдс α в зависимости от парциального давления кислорода $P(O_2)$ в газовой фазе при различной температуре T . Для обработки этих данных существенным является использование равновесной $P(O_2) - T - x$ -диаграммы [4]. Диаграмма позволяет исключить параметр $P(O_2)$ из зависимостей σ и α , а также определить концентрацию дырок h . Полагая, что внедрение одного атома кислорода в цепочки $CuO_{x/2}$ приводит к образованию двух дырок, концентрацию дырок h в соединении можно оценить из соотношения $h = 2(x - x_0)/V$, где V — объем элементарной ячейки, а величина $x_0 = 0.33$ отвечает минимальному содержанию кислорода в соединении (по аналогии с $YBa_2Cu_3O_6$), при котором номинальная валентность меди в цепочках $CuO_{x/2}$ и плоскостях CuO_2 отвечает значениям +1 и +2 соответственно (рис. 2, a). Используя экспериментально полученные значения проводимости и концентрации дырок, в соответствии с уравнением

$$\sigma = qh\mu \quad (1)$$

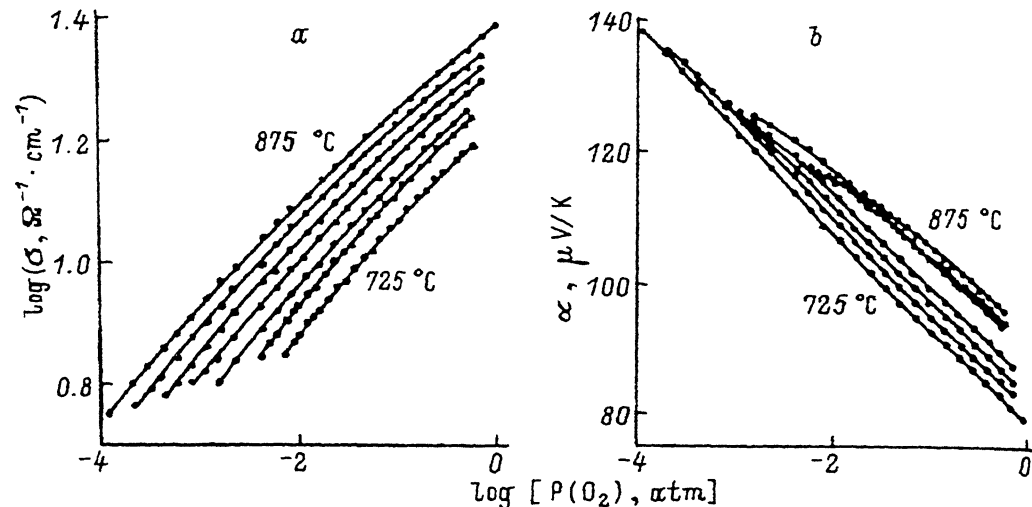


Рис. 1. Зависимости электропроводности (а) и абсолютной термоэдс (б) от $\log P(\text{O}_2)$ при различных температурах. Температурный интервал между изотермами равен 25 °С.

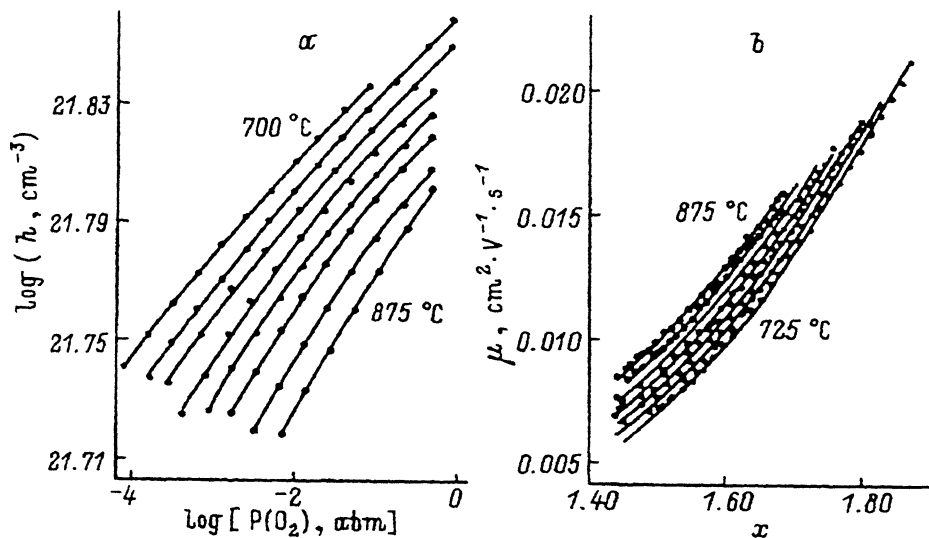


Рис. 2. Зависимости концентрации дырок от $\log P(\text{O}_2)$ (а) и дрейфовой подвижности дырок от состава по кислороду (б) при различных температурах. Температурный интервал между изотермами равен 25 °С. Сплошные линии (б) соответствуют уравнению $\mu = \mu_0 T^{-1} [4 - 2(x - 0.33)] \exp[-(U_0 - U_1 x)/kT]$ с $\mu_0 = 160 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $U_0 = 0.91 \text{ eV}$, $U_1 = 0.40 \text{ eV}$.

можно рассчитать изменение дрейфовой подвижности μ в зависимости от содержания кислорода и температуры (рис. 2, б). При расчете принято для определенности $q = e$, где e — абсолютное значение элементарного заряда. Во всем изученном диапазоне x и T подвижность лежит в интервале 0.005–0.02 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Изоконцентраты логарифма произведения μT в зависимости от $1/T$ приведенные на рис. 3, а, по-

казывают, что движение носителей заряда является термически активированным. Величина подвижности, существенно меньшая значения $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, разграничивающего проводимость по широкой зоне от проводимости по узкой зоне, и ее активационная зависимость от температуры показывают, что переносчиками заряда частицами являются поляроны малого радиуса [6]. Энергия активации подвижности линейно уменьшается с ростом концентрации кислорода в соединении: $U = U_0 - U_1 x$ (рис. 3, б). Аналогичная зависимость энергии активации подвижности поляронов от концентрации допанта была обнаружена ранее в ряде других оксидных соединений [7-9]. Как показано в [9-11], возможной причиной такого поведения может быть образование в пределах области гомогенности кластеров кислородных дефектов или других неоднородных центров, иммобилизующих часть носителей заряда.

Для коэффициента термоэдс известно общее соотношение

$$\alpha = \frac{k}{q} \left(\ln \frac{N}{h} + B \right), \quad (2)$$

где N — эффективная плотность состояний, а B — транспортная константа. При движении носителей заряда в достаточно узкой зоне высокотемпературный предел этого выражения определяется энтропией распределения носителей заряда по доступным узлам и не зависит от температуры [12]. Если ширина зоны сравнима с kT , то термоэдс при высоких температурах приблизительно линейно изменяется с температурой с зависящим от концентрации носителей заряда наклоном [13]. Приведенные на рис. 4, а данные показывают именно такое поведение термоэдс в зависимости от температуры. Объединяя выражения (1), (2), можно получить соотношение

$$\alpha = -\frac{k}{q} \ln \sigma + \frac{k}{q} \ln(qN\mu \exp(B)). \quad (3)$$

Если второе слагаемое в этом выражении не очень сильно меняется в рассматриваемых условиях, то поведение термоэдс как функции логарифма проводимости в области p -проводимости должно описываться прямой линией с наклоном $-(k/q)$. Аналогично в области n -проводимости это должна быть прямая с наклоном $+(k/q)$. В том случае, если имеется возможность допировать соединение так, что примесная проводимость p -типа сменяется собственной проводимостью, а затем примесной проводимостью n -типа, полная функция $\alpha(\ln \sigma)$ представляет собой некую замкнутую кривую, ограниченную прямолинейными секторами с наклоном $\pm(k/q)$ [14]. При $q = e$ абсолютное значение коэффициента k/q составляет $86.15 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$.

На рис. 4, б представлены графики $\alpha(\ln \sigma)$ при различных температурах. Плавное уменьшение термоэдс при уменьшении проводимости (т.е. при подходе к нижней границе области гомогенности по кислороду) свидетельствует об истощении дырочных носителей заряда, как это происходит в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$ [15,16]. При увеличении концентрации кислорода все изотермы сливаются в одну прямую линию с наклоном $-43 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$, правильным по знаку, но

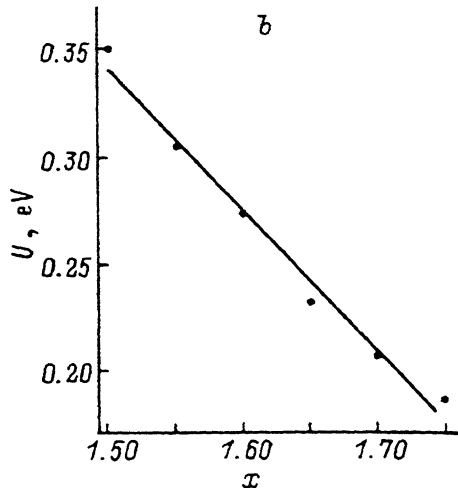
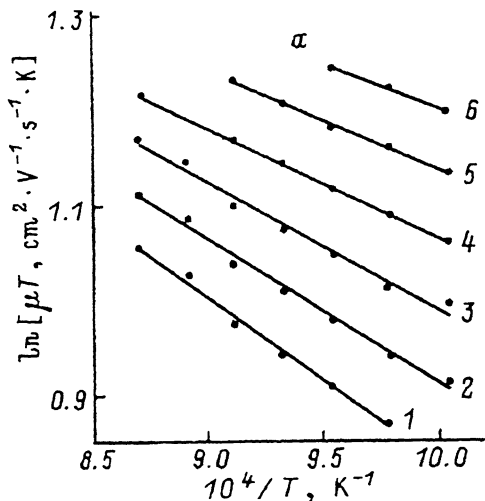


Рис. 3. а) Зависимости $\ln(\mu T)$ от обратной температуры при содержании кислорода $x = 1.5$ (1), 1.55 (2), 1.6 (3), 1.65 (4), 1.7 (5), 1.75 (6). б) Зависимость энергии активации дрейфовой подвижности дырок от состава по кислороду.

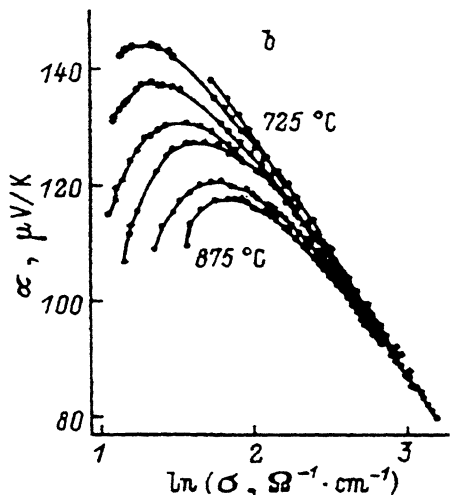
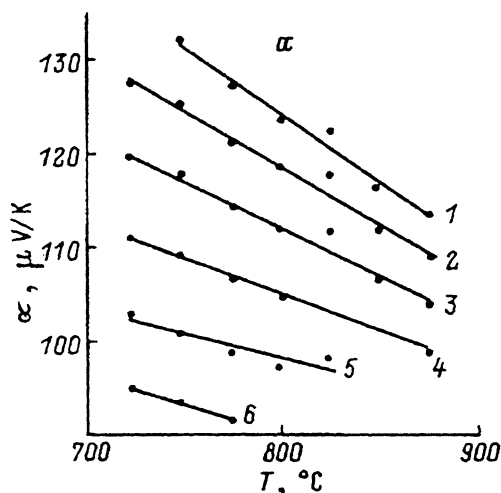


Рис. 4. а) Зависимости абсолютной термоэдс от температуры при содержании кислорода $x = 1.5$ (1), 1.55 (2), 1.6 (3), 1.65 (4), 1.7 (5), 1.75 (6). б) Зависимости термоэдс от $\ln \sigma$ при различных температурах: температурный интервал между изотермами равен 25°C .

вдвое меньшим ожидаемого значения. Простейшим объяснением данного факта является предположение о том, что поляроны переносят удвоенный элементарный заряд $q = 2e$. Важно отметить, что такое поведение не является уникальным, присущим только купрату $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$. Так, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в [15] получен наклон $-44 \mu\text{V}/\text{K}$. В несколько более поздней работе [16] представлен достаточно подробный массив данных для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, соответствующий наклону $-(43-44) \mu\text{V}/\text{K}$. Для соединения $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$ этими авторами получено слишком мало точек в области доминирова-

ния дырочной проводимости для того, чтобы можно было однозначно определить наклон прямолинейной сектора функции $\alpha(\ln \sigma)$. Дополнительно проведенные нами измерения для $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$, результаты которых мы предполагаем изложить в следующей публикации, показывают наклон $-(43-44) \mu\text{V}/\text{K}$. Использование в соотношении (1) заряда $q = 2e$ при расчете подвижности приведет к двукратному уменьшению ее значений по сравнению с $q = e$, т. е. до $0.0025-0.01 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Таким образом, данные, полученные для электропроводности и термоэдс, показывают, что носителями заряда при высоких температурах ($\sim 1000 \text{ K}$) в соединении $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$ в основном являются частицы с зарядом $2e$. Величина подвижности, существенно меньшая критического значения $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, отделяющего «проводимость по широкой зоне» от «поляронной проводимости» [6], и ее термически активированный характер позволяют идентифицировать эти частицы как биполярны.

Работа выполнена при поддержке Всероссийского координационного совета по проблеме ВТСП.

Список литературы

- [1] N.F. Mott. Phil. Mag. Lett. **61**, 217 (1990).
- [2] N.F. Mott. Phil. Mag. Lett. **63**, 319 (1991).
- [3] N.F. Mott. Phil. Mag. Lett. **64**, 211 (1991).
- [4] M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, A.A. Lakhtin, V.L. Kozhevnikov, A.V. Nikolaev. J. Sol. Stat. Chem. **119**, 6722 (1995).
- [5] H. Sawa, K. Obara. J. Akimitsu, Y. Matsui, S. Horiuchi. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2252 (1989).
- [6] A.J. Bosman, H.J. van Daal. Adv. Phys. **19**, 1 (1970).
- [7] F.J. Morin. Phys. Rev. **93**, 1199 (1954).
- [8] P.P. Freitas, T.S. Plaskett. Phys. Rev. **B37**, 3657 (1988).
- [9] H.L. Tuller, A.S. Nowick. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 859 (1977).
- [10] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **58**, 342 (1993).
- [11] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. ЖЭТФ **105**, 967 (1994).
- [12] P.M. Chaikin, G. Beni. Phys. Rev. **B13**, 647 (1976).
- [13] J.F. Kwak, G. Beni. Phys. Rev. **B13**, 652 (1976).
- [14] G.H. Jonker. Phil. Res. Rpt. **23**, 131 (1968).
- [15] I.A. Leonidov, Y.N. Blinovskov, E.E. Flyatau, P.Y. Novak, V.L. Kozhevnikov. Physica **C158**, 287 (1989).
- [16] M.-Y. Su, C.E. Elsbernd, T.O. Mason. J. Amer. Cer. Soc. **73**, 415 (1990).