

**ПОСТОЯННАЯ ХОЛЛА, ТЕРМОЭДС  
И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ В  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 100—450 К**

П. П. Константинов, М. В. Веденников, А. Т. Бурков,  
В. Г. Двуниткин, Д. А. Колгунов, В. А. Алексеев,  
Д. А. Латшин, Н. В. Шишков

Проведены измерения постоянной Холла  $R$ , коэффициента термоэдс  $S$  и электросопротивления  $\rho$  на одном и том же образце высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики с составом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при температурах 100—450 К.

Образец был приготовлен керамическим методом с последующим отжигом в атмосфере кислорода и, согласно рентгенодифрактометриче-

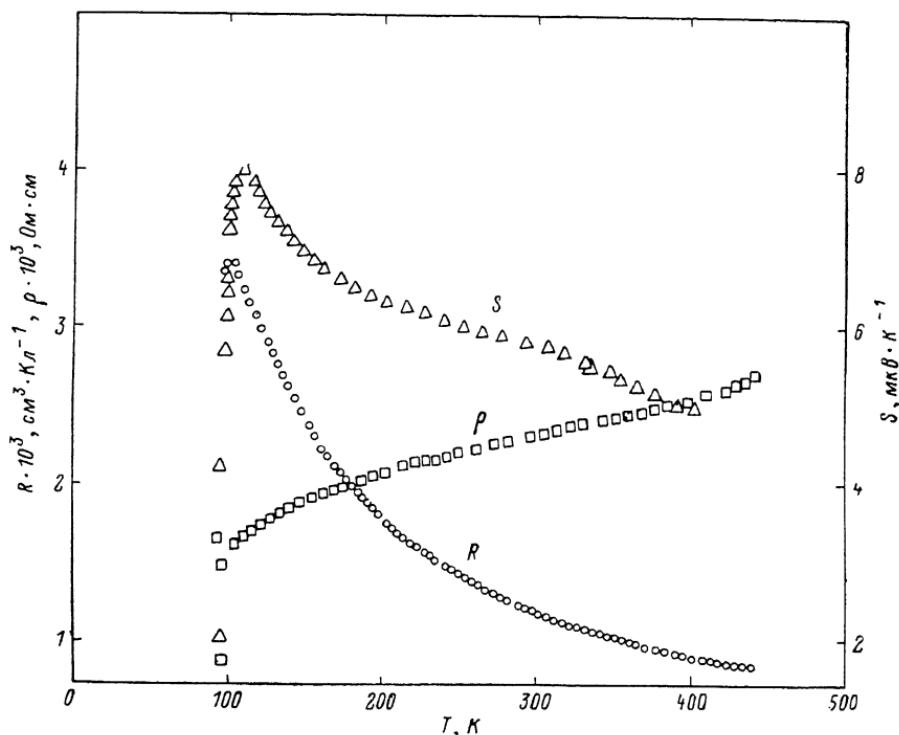


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , термоэдс  $S$  и постоянной Холла  $R$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

ским исследованиям, имел в основном ромбическую кристаллическую структуру. Измерения  $R$  и  $\rho$  выполнялись одновременно на автоматизированной установке [1]. В ней используются метод измерения  $\rho$  на переменном токе частотой 71 Гц и двухчастотный метод измерения  $R$  (магнитное поле амплитудой 1.7 кГ и частотой 50 Гц). Измерения термоэдс проведены на автоматизированной установке [2].

На рис. 1 показаны результаты измерения зависимостей  $R(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $S(T)$ . По всем свойствам переход в сверхпроводящее состояние фиксировался приблизительно при 95 К. Поведение этих свойств в области перехода и в сверхпроводящем состоянии специально не изучалось. В нормальном состоянии благодаря автоматизации получена практически непрерывная запись температурных зависимостей. По-видимому, для постоянной Холла столь подробные данные получены впервые. Также впервые, насколько нам известно, получены данные о  $R(T)$  и  $S(T)$  выше ком-

натной температуры. Кривая  $\rho(T)$  демонстрирует так называемый «металлический» характер проводимости, при этом величина удельного со- противления укладывается в широкий интервал значений  $\rho$ , полученный в целом ряде предыдущих работ. При понижении температуры и приближении ее к  $T_c$  наблюдается относительно более быстрое уменьшение  $\rho$ , что отмечено также в недавней работе [8]. Данные по термоэдс в интервале 100—300 К достаточно близки к новейшим результатам [3—5]. В [4], как и у нас, наблюдался участок более быстрого возрастания  $S$  при приближении к  $T_c$ . Затем в непосредственной близости от  $T_c$   $S$  начинает

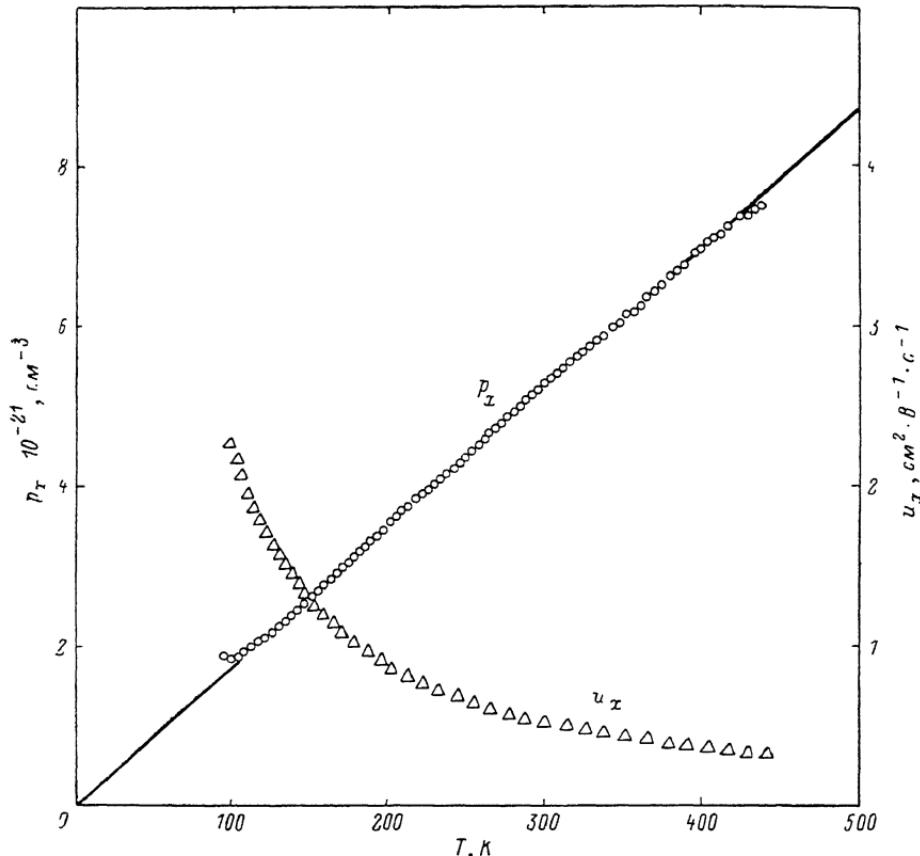


Рис. 2. Температурные зависимости холловской концентрации дырок  $p_x$  и холловской подвижности  $u_x$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

уменьшаться. Это обусловлено тем, что ее измерение производится при наличии разности температур на образце (в наших измерениях — это 1.5 К), а термоэдс в сверхпроводящем состоянии уменьшается до нуля.

Наибольший интерес представляет температурная зависимость постоянной Холла. Она с высокой точностью описывается обратно пропорциональной зависимостью от температуры. Наиболее наглядно это видно из рис. 2, где представлена температурная зависимость холловской концентрации дырок  $p_x = 1/eR$  от температуры (на дырочный характер проводимости указывают положительные знаки  $S$  и  $R$ ). Там же представлена аппроксимирующая прямая  $p_x = 1.75 \cdot 10^{19} T$  ( $\text{cm}^{-3}$ ). По имеющимся в литературе данным можно проанализировать общность наблюданного поведения  $R(T)$ . В [6] для керамических образцов соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеются сведения о  $R$  и  $\rho$  в интервале температур 100—300 К. Эти данные очень близки к нашим результатам как по характеру зависимостей, так и по величинам. В интервале 100—200 К представленные в [6] результаты соответствуют наблюданной нами зависимости  $p_x(T)$ , однако выше 200 К  $R$  перестает уменьшаться с температурой. Здесь следует сказать, что точность представленных в [6] данных для  $R$ , очевидно,

значительно уступает результатам настоящей работы. При подготовке настоящей статьи нам стали известны результаты работы [3], в которой отмечается, что  $p_x$  в  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , измеренная при четырех температурах в интервале 100–300 К, описывается линейной зависимостью. Перечисленные факты, по-видимому, свидетельствуют о том, что зависимость постоянной Холла от температуры вида  $R=AT^{-1}$  является для ВТСП керамик в нормальном состоянии достаточно типичной.

В связи с этим возникает вопрос о происхождении этой зависимости. Пока, по-видимому, нельзя сделать выбор модели, но можно обсудить доводы за и против в отношении некоторых наиболее простых. В чистом виде  $R \sim T^{-1}$  наблюдается в некоторых сильных парамагнетиках, тогда, когда доминирует так называемая аномальная константа Холла и выполняется закон Кюри для магнитной восприимчивости [7]. Однако в нашем случае против этого механизма свидетельствует тот факт, что, согласно [3], однофазные материалы типа «1–2–3» нельзя отнести к классу сильных парамагнетиков, для которых выполняется закон Кюри. Другим возможным источником наблюдаемой сильной зависимости  $R(T)$  могло бы быть явление перетекания носителей между двумя зонами, узким пиком плотности

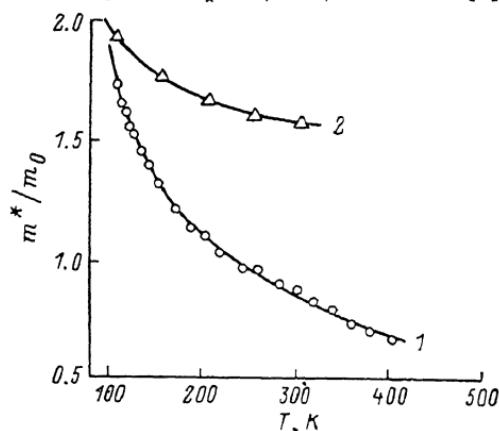


Рис. 3. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (1) по данным наст. раб. и  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (2) по данным [3].

состояний и зоной и т. д. В этом случае строго зависимость  $R=AT^{-1}$  выполняться не должна. Она может наблюдаться только как случайный фрагмент более сложной зависимости. В связи с этим вызывает удивление отсутствие заметного отклонения экспериментальных данных от  $R=AT^{-1}$  в довольно широком интервале температур. Еще одно явление могло бы объяснить сильное увеличение  $R$  с понижением температуры — это явление локализации носителей. Однако в своей простейшей форме оно плохо согласуется с наблюдаемым «металлическим» поведением проводимости и с сильным увеличением холловской подвижности  $u_x$  при понижении температуры. Зависимость  $u_x(T)=R(T)/\rho(T)$  приведена на рис. 2 и функционально хорошо описывается степенной функцией  $u_x \sim T^{-1.3}$ .

Хотя не ясна степень достоверности, с которой константа Холла отражает концентрацию дырок, мы, имея данные о  $S(T)$ , по формулам для термоэдс при условии полного вырождения для стандартной зоны, используя  $p_x(T)$ , провели оценку эффективной массы плотности состояний  $m^*$ , результаты которой приводим на рис. 3 в виде температурной зависимости  $m^*$  для случая, когда энергетическая зависимость времени релаксации имеет вид  $\tau \sim e^{r-0.5}$  при  $r=0$  (независимость длины свободного пробега от энергии). Там же приведены результаты нашей оценки  $m^*$  для  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с использованием данных о  $S(T)$  и  $p_x(T)$ , опубликованных в [3]. В обоих случаях наблюдается сходная качественная картина поведения  $m^*(T)$ , которая состоит в значительном возрастании  $m^*$  с понижением температуры и стремлении к величине  $m^*=2m_0$  при температуре перехода в сверхпроводящее состояние. Здесь следует заметить, что, пока достоверно не определены принципиальные особенности модели проводимости ВТСП в нормальном состоянии, не следует, по-видимому, относиться к результатам нашей оценки  $m^*$  как к точным значениям.

В заключение следует сказать, что обоснованный выбор модели проводимости в нормальном состоянии новых ВТСП материалов требует деталь-

ного изучения и анализа комплекса кинетических явлений в широком интервале температур и концентраций носителей тока и, по-видимому, при учете ферми-жидкостных эффектов.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Грузинов Б. Ф., Константинов П. П. ПТЭ, 1972, № 5, с. 225—227.
- [2] Бурков А. Т., Ведеников М. В. Метрология, 1981, № 4, с. 53—58.
- [3] Cheong S. W., Brown S. E., Fisk Z. et al. Phys. Rev. B, 1987, vol. 36, N 7, p. 3913—3916.
- [4] Bayot V., Delannay F., Dewitte C. et al. Proc. European workshop on: High  $T_c$  superconductors and potential applications. Genova, 1987, p. 99—100.
- [5] Howson M. A., Wang J., Jassin S. et al. Proc. European workshop on: High  $T_c$  superconductors and potential applications. Genova, 1987, p. 373—374.
- [6] Uchida S., Tajima S., Takagi H. et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, suppl. 3, p. 1105—1106.
- [7] Hurd C. M. The Hall Effect in Metals and Alloys. New York; London: Plenum Press, 1972. 400 р.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН ССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
19 февраля 1988 г.

УДК 54 124/128+588.11

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988  
*Solid State Physics*, vol. 30, № 7, 1988

## ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В КЛАСТЕРАХ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

М. И. Белинский, Б. С. Цукерблат

1. В настоящее время спектроскопическими и дифракционными методами надежно доказано существование зарядово-упорядоченных кристаллов смешанной валентности (СВ) с двухэлектронным переносом типа  $M(N)-M'(N-2)$  [1—5]. К числу таких систем относятся квазиодномерные полупроводники на основе дисульфитных комплексов платины  $Pt^{II}-Pt^{IV}$ , линейные цепи гомо- и гетерометаллического типа, содержащие 4d- и 5d-металлы ( $M, M' = Pt, Pd$ ) [2, 3],  $M^{III}Sb^V$  ( $M = Sb, Bi, In, Te, Eu, Rh$ ) [4], сложные окислы [5]. Корректное исследование условий зарядового упорядочения, фазовых переходов и магнитных свойств такого рода систем требует детального расчета структурной единицы типа  $M(N)-M'(N-2)$ . Проведенное ниже рассмотрение основано на идеях феноменологической теории смешанной валентности Андерсона—Хасегавы [6] и квантовой теории [7]. Цель настоящей работы состоит в рассмотрении электронных состояний двухатомной структурной единицы (кластера СВ с двухэлектронным переносом).

2. Рассмотрим общий случай гетерометаллической системы  $M-M'$ , предполагая ионы  $M$  и  $M'$  высокоспиновыми и их основные состояния в локальном кристаллическом поле невырожденными. Обозначим через  $s$  спин иона в состоянии наибольшего окисления ( $s=s_{M(N-2)}=s_{M'(N-2)}$ ). Кластер с локализованными электронами описывается гайзенберговским гамильтонианом вида  $H=-2\zeta sMsM'$  с собственными значениями  $E(S)=\zeta [S(S+1)-(s+1)(s+3)]$  (предполагается, что обменный интеграл одинаков для двух возможных локализаций электронов);  $S$  — полный спин кластера:  $S=2s+1, 2s, \dots, 1$ . Рассмотрим теперь матричный элемент скалярного оператора двухэлектронного переноса

$$\langle s_{M(N)} s_{M'(N-2)} | \hat{T} | s_{M(N-2)} s_{M'(N)} \rangle = K\tau_0, \quad (1)$$