

氧缺位对单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 热 电势率的影响

阮耀钟 胡学龙 李立平

赵 勇 潘国强¹⁾ 陈祖耀¹⁾ 张其瑞²⁾

(中国科学技术大学物理系)

1987年12月2日收到

研究了氧缺位对单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系超导电性及热电势率的影响. 结果表明, 超导转变温度随氧缺位的增加而下降, 热电势率随氧缺位的增加而增大. 由实验结果推断, 单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的多数载流子为空穴. 存在较大的声子曳引热电势表明, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中存在较强的电-声子相互作用.

一、引 言

早期对氧化物高温超导体的研究主要集中于结构及电磁性质. 现在已经清楚, $\text{YBa} \cdot \text{CuO}$ 体系中其超导相属正交、缺氧的钙钛矿结构, 其组分为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^[1]. 当氧缺位的数值 x 大于 0.5 时, 由正交相转变为四方相, 高温超导电性随之消失^[2]. 氧缺位对这类超导材料的晶体结构、超导电性、磁化率、霍耳系数及其它很多物理性质都有很大影响^[2-4].

材料的热电势率是对电子状态, 特别是电子的输运性质极为敏感的物理量. 为了研究氧缺位对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系热电势率的影响, 我们测量了四个氧缺位 x 不同的单相样品的热电势率. 实验结果表明, 热电势率的数值随着氧缺位的增加而增大. 所有样品的热电势率从 77—300K 均为正值, 由此推断, 单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 以空穴导电为主. 实验发现, 这类超导体的声子曳引热电势率比一般金属大得多, 表明在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中存在较强的电-声子相互作用.

二、实验结果

用固相反应方法制备单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; 样品在冷却过程中, 从不同温度取出, 在空气中淬火, 然后在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 气氛中或 Ar 气氛中退火, 借以改变样品的氧缺位. 氧缺位的数量采用还原法用热分析装置测量. 共制备了四个样品, 其氧缺位的数值 x 分别为 0.1, 0.15, 0.25 和 1.17, 样品依次标为 1#, 2#, 3# 和 4#. X射线分析表明, 当 x 值较小时,

1) 中国科学技术大学应用化学系.

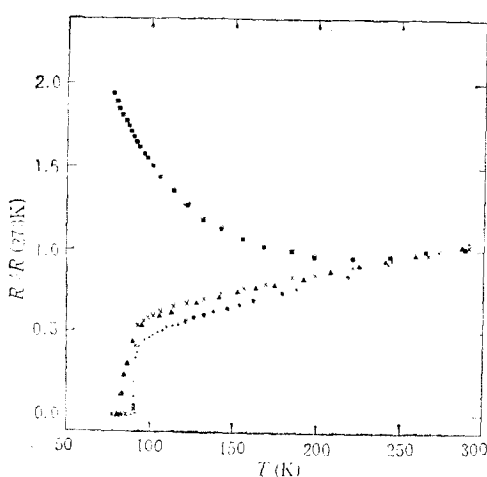
2) 中国高等科学技术中心(世界实验室)理论物理中心.

样品是很好的正交单相, $x = 1.17$ 时样品为四方单相。

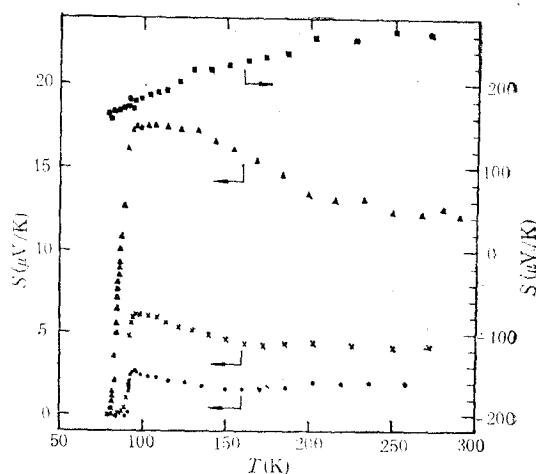
样品的电阻用四端引线法测量。四个样品的 $R-T$ 曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 1#—3# 样品超导零电阻温度 T_{c0} 随着氧缺位数值 x 的增加而下降。 T_{c0} 与 x 的关系列于表 1。4# 样品的 $R-T$ 曲线呈半导体行为, 直到 77K 也没有超导迹象。

表 1

样品编号	氧缺位 x	零电阻温度 $T_{c0}(\text{K})$	$T_p(\text{K})$	$S_p(\mu\text{V}/\text{K})$
1#	0.10	90.7	95	2.7
2#	0.15	88.8	98	6.1
3#	0.25	80.3	107	17.5
4#	1.17	—	—	—

图 1 约化电阻 $R/R(273\text{K})$ 随温度 T 的变化曲线

●为样品 1#; ×为样品 2#; ▲为样品 3#;
■为样品 4#

图 2 热电势率 S 随温度 T 的变化曲线

●为样品 1#; ×为样品 2#; ▲为样品 3#; ■为样品 4#

样品的热电势率采用微分法测量^[5]。由于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的热电势率很小, 测量时需仔细消除乱真电势的影响。图 2 表示样品的热电势率 S 与温度 T 的关系。由图 2 可见, S 值在 77—300K 温区内均为正值, 热电势率 S 随氧缺位 x 的增加而增大。1#—3# 三个超导样品的 $S-T$ 曲线形状大致相同, 在超导转变前都有一个峰值, 峰值处的温度 T_p 和峰值处的热电势率 S_p 均随 x 的增大而增大。表 1 中也给出了 T_p , S_p 与氧缺位 x 的关系。三个超导样品在温度低于超导零电阻温度 T_{c0} 时, 在实验误差范围内, 其热电势率 S 均为零, 对应于超导基态。

三、讨 论

所测四个样品的热电势率在 77—300K 范围内都为正值, 说明单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 以空穴导电为主, 这与霍尔系数的测量结果一致^[4]。

根据单能带结构的半经典理论^[6,7], 扩散热电势率

$$S_D = -\frac{\pi^2 K^2 T}{3|e|} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \sigma(E) \right]_{E=E_F}, \quad (1)$$

式中 $\sigma(E)$ 为电导率。对于一般的金属和合金,在高温区,声子曳引热电势可以忽略,扩散热电势 S_D 与温度 T 成正比。测量结果表明, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热电势率 S 在高温区几乎与温度无关,这表明,对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 即使在高温区,声子曳引热电势也不可忽略。

声子曳引所引起的热电势率 S_g 可表示为^[7]

$$S_g = c_g / (3nq), \quad (2)$$

式中 c_g 为晶格比热, n 为载流子浓度, q 为载流子电荷。由霍耳系数的测量结果推断^[4,8] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的载流子浓度 n 比一般金属和合金的载流子浓度小 n 个数量级。所以单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的声子曳引热电势 S_g 比一般金属和合金大得多。Wang 等人^[4]指出, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中空穴载流子的浓度 n 随温度的下降而下降。当温度降低时,虽然晶格比热 c_g 随温度的降低而减小^[9],但估计载流子浓度 n 随温度的降低比 c_g 减小得更快,所以使声子曳引热电势率 S_g 随着温度的降低而增大。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的声子曳引热电势 S_g 比一般金属和合金大得多,表明在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中存在较强的电-声子相互作用。并且电-声子相互作用随着温度的降低而变得更强。当发生超导转变时,由于部分载流子形成 Cooper 对,成为超流载流子,因此热电势率开始随温度的下降而下降,于是热电势率在超导转变前出现峰值。

Wang 等人^[4]由霍耳系数的测量结果指出, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的空穴载流子浓度随氧缺位 x 的增大而减小。据此推测, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热电势率 S 随着氧缺位 x 的增大而增大,是由于空穴载流子的浓度 n 随氧缺位 x 的增大而减小所引起的。

蒋志红同学参加了部分测量工作,张裕恒教授,陈兆甲副教授与我们进行了有益的讨论,谨致谢意。

- [1] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1676.
- [2] J. D. Jorgensen *et al*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3608.
- [3] S. Tanaka, S. Uchida, H. Takagi, S. Tajima, T. Hasegawa, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki, *Proceedings of the Beijing International Workshop on High Temperature Superconductivity Beijing, P. R. China, 29, June—1, July (1987)*, 219.
- [4] Z. Z. Wang, J. Clayhold, N. P. Ong, J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. Mckinnon and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7222.
- [5] 阮耀钟,王瑞平,黄伟,李强,低温物理学报, **10**(1988), 47.
- [6] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* John Wiley & Sons Inc., New York, (1972).
- [7] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity: an introduction to the principles*, John Wiley & Sons Inc., New York London, (1962).
- [8] Zhao Yong, Zhang Qirui, Kuan Weiyan, Xia Jansheng, He Zhenghui, Sun Shifang, Chen Zuyao, Qian Yitai, Pan Guoqiang, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 885.
- [9] Chen Zhaojia, Yang Hongshun, Zheng Dongning, Wu Baimei, Wang Keqin, Zhao Yong, Chen Zuyao, Qian Yitai, Zhang Qirui, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 685.

INFLUENCE OF OXYGEN DEFICIENCY ON THE THERMOELECTRIC POWER IN SINGLE PHASE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ SYSTEM

RUAN YAO-ZHONG HU XUE-LONG LI LI-PING ZHAO YONG PAN GUO-QIANG*

CHEN ZU-YAO* ZHANG QI-RUI**

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei*)

ABSTRACT

The influence of oxygen deficiency on the superconductivity and the thermoelectric power in single phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system was studied. The results show that the superconducting transition temperature decreases, and the magnitude of the thermoelectric power increases with the amount of oxygen vacancies. From the experimental results we suggest that holes conduction is predominant in single phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system, the relatively large phonon-drag thermopower indicates that there exists strong electron-phonon interaction in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors.

* Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei.

** Also at: Center of Theoretical Physics CCAST (World Laboratory), Beijing, PR China.