

РАЗМЫТИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ Bi-Sr-Zn-Cu-O

В.М.АЛИЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Проведено исследование электрических свойств систем Bi-Sr-Zn-Cu-O. Показано, что СП ФП в них происходит при 82К и имеет размытый характер. Определены параметры размытия ФП: T_0 , a , $L_0(T)$ и dL_0/dT . Установлено, что в висмутовых ВТСП полное замещение атомов Са на атомы Zn значительно уменьшает область ФП и увеличивает dL_0/dT . На основе полученных данных установлено, что в висмутовых керамиках замена Са на Zn приводит к уменьшению концентрации дефектов и улучшению качества керамики. Эти данные подтверждены и тем, что замена Са на Zn приводит к смене знака проводимости: с дырочной на электронную.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование фазовых переходов (ФП) является одним из актуальных и изученных направлений физики твердого тела. Это обусловлено тесной связью ФП со многими разделами физики твердого тела. Одним из актуальных вопросов является выявление классификации исследуемого ФП, в какой мере он размыт и как можно оказать влияние на степень размытия. Для этого необходимо определение параметров ФП, позволяющее судить о степени его размытия. Анализ температурных зависимостей электрических свойств ВТСП вблизи и в области ФП показывает, что ФП в них носят размытый характер и это вытекает из особенностей сверхпроводников второго рода. Но исследование вопросов размытия вблизи и в области ФП выявляет механизмы, приводящие к размытию, с помощью которого можно судить о качестве исследуемого объекта. Особенно это относится к новым видоизмененным материалам ВТСП. Первые исследования размытия ФП в ВТСП выполнены для висмутовых керамик и поликристаллического образца [1,2]. Результаты интерпретированы в рамках теории размытых ФП [3], поэтому данная работа посвящена определению параметров размытия ФП в системе Bi-Sr-Zn-Cu-O, полученной с полной заменой атомов Са на Zn.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Технология получения новой керамики $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$ изложена в работе [4]. Измерение электрических свойств проводилось четырехзондовым методом в интервале 77÷300К. Измерение термоэдс (S) проведено при перепаде температур $\Delta T=2\div 3K$.

На Рис.1 представлена температурная зависимость удельного сопротивления $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ в сопоставлении с $Bi_2Sr_2ZnCu_3O_x$. Получено, что в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ удельное сопротивление (ρ) в нормальной фазе почти на порядок меньше, чем в $Bi_2Sr_2ZnCu_3O_x$. В составе с Са $\rho(T)$ начинает уменьшаться с 92К и СП завершается при 79К. В системе с Zn $\rho(T)$ уменьшается с 90К и СП завершается при 82К.

Температурные зависимости термоэдс $S(T)$ в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ и $Bi_2Sr_2ZnCu_2O_x$ представлены на Рис.2. Видно, что для обеих керамик СП ФП наблюдается при 85К. Особый интерес вызывает термоэдс висмутовой системы с Zn. В нем происходит смена знака проводимости с положительного на отрицательный, значение S в нормальной области в двое больше, чем с Са и СП ФП происходит при 80К.

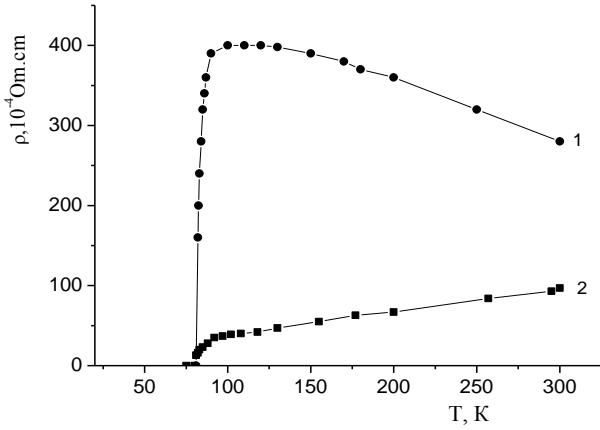


Рис.1.

Температурные зависимости удельного сопротивления образцов: 1- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, 2- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ZnCu}_2\text{O}_x$.

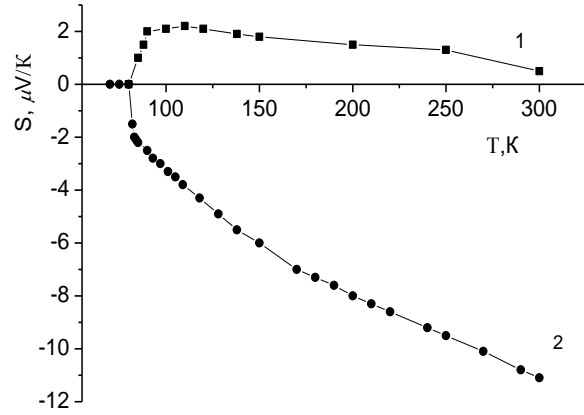


Рис.2.

Температурные зависимости термоэ.д.с.: 1- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, 2- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ZnCu}_2\text{O}_x$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные данные о $\rho(T)$ и $S(T)$ указывают на размытый характер сверхпроводящего ФП. В работах [5-8] исследованы вопросы размытия ФП в ВТСП. Показано, что определение параметров ФП способствуют выявлению закона перехода нормальной фазы в СП фазу, степень и область его размытия, влияние на него магнитного поля и различного рода дефектов в керамических образцах. Это становится возможным, если по экспериментальным данным определить точную температуру ФП- T_0 , температурную постоянную ФП- a , функцию распределения фаз- $L_0(T)$ и температурную скорость ФП- dL_0/dT . Методика определения этих параметров основана на феноменологической теории РФП [3] и подробно описана и опробирована в работах [1,2,5-7]. Здесь лишь напомним основных положениях теории и методики.

Теория размытых ФП в конденсированных системах основана на введении функции включения $L(T)$. Предполагается что, если термодинамические потенциалы α и β -фаз обозначить через Φ_α и Φ_β , то общий термодинамический потенциал в области сосуществования фаз ФТ может быть представлен в виде

$$\Phi(T) = \Phi_\alpha(T) - \Delta\Phi(T) \cdot L(T), \tag{1}$$

где $\Delta\Phi(T) = \Phi_\alpha(T) - \Phi_\beta(T)$ - его изменение.

Когда ФП происходит в интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$), функция включения L должна удовлетворять условиям

$$L(T) = \begin{cases} 0 & T < T_1 \\ 0 < L < 1 & T_1 < T < T_2 \\ 1 & T > T_2 \end{cases} \tag{2}$$

Согласно теории РФП, для $L(T)$ в нулевом приближении получено

$$L_0(T) = \frac{1}{1 + \exp[a_0(T - T_0)]} \tag{3}$$

Учитывая, что $L_0(T)$ характеризует относительную долю фаз в области их сосуществования, ее можно представить в простом виде

$$L_0(T) = \frac{m_\beta(T)}{m_\alpha(T) + m_\beta(T)} = \left[1 + \frac{m_\alpha(T)}{m_\beta(T)} \right]^{-1} \tag{4}$$

где m_α и m_β - массы α и β -фаз.

Из совместного решения (3) и (4) получено

$$a = (T_0 - T)^{-1} \cdot \ln m_\alpha / m_\beta. \quad (5)$$

Поскольку a постоянная величина, то множитель $\ln(m_\alpha/m_\beta=y)$ в (5) должен быть линейной функцией температуры, поэтому из температурной зависимости $\ln y$ определяется температура ФП T_0 . Наиболее информативным является производная $L_0(T)$ по температуре, выражающая температурную скорость фазовых превращений каждой фазы

$$\frac{\partial L}{\partial T} = -\frac{a}{2} \cdot \frac{1}{1 + \exp[a_0(T - T_0)]} \quad (6)$$

В случае сверхпроводников, если за одну фазу принять нормальную фазу (н.ф.), а за другую сверхпроводящую (с.п.ф.), то предложенный метод можно применить и для ВТСП. Тогда соответствующие массы примут значение $m_{н.ф.}$ и $m_{с.п.ф.}$ и их следует определять по изменениям физических характеристик в области СП ФП. В данном случае они определены из данных $\rho(T)$ и $S(T)$. Из температурной зависимости $\ln y$ найдена температура ФП T_0 (точка пересечения прямых с осью абсцисс), а из наклона $\Delta \ln y / \Delta T$ (тангенс угла) температурная постоянная a (Рис.3). Из этого рисунка видно, что в отрицательной части $\ln y$ имеет место заметное отступление от прямой, которые связано асимметрией низкотемпературной части кривой $\rho(T)$ в области ФП. Эти параметры позволили по формуле (3) вычислить температурную зависимость $L_0(T)$, а по (6) dL_0/dT . Результаты вычислений приведены на Рис.4 и на Рис.5. В висмутовых керамиках $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ при полном замещении Ca на Zn указанные параметры ФП изменяются, т.е. с Zn степень размытия значительно уменьшается: $dL_0/dT=0,34$; $2\Delta T^*=6\text{K}$, тогда как с Ca: $dL_0/dT=0,22$ и $2\Delta T^*=8\text{K}$.

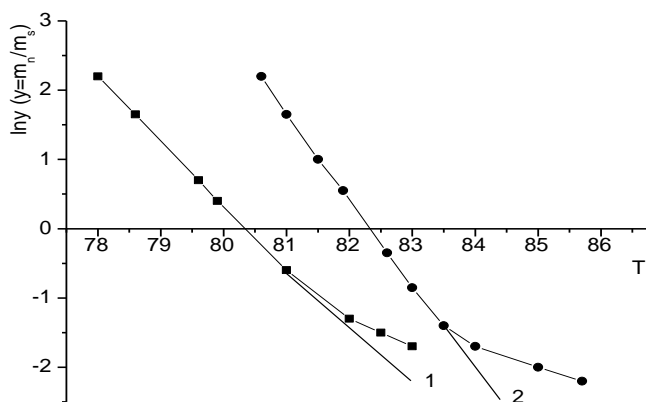


Рис.3.

Температурные зависимости $\ln y(T)$ для образцов:
1- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, 2- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ZnCu}_2\text{O}_x$.

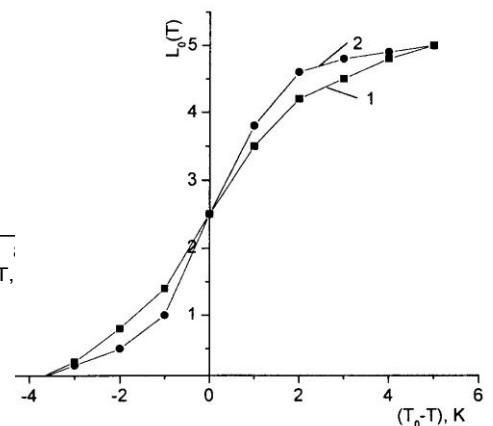
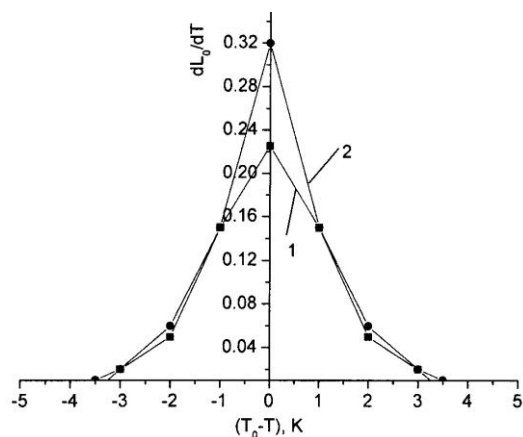


Рис.4.

Температурные зависимости функции включения $L(T)$ для образцов:
1- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, 2- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ZnCu}_2\text{O}_x$.

Таким образом, можно заключить, что при полном замещении атомов Ca на атомы Zn качество висмутовых керамик улучшается. Можно полагать, что при этом уменьшается концентрация дефектов и улучшается качество керамики. Об этом свидетельствует и температурная зависимость термоэдс висмутовых ВТСП цинком (Рис.2). Обнаружено, что при замене кальция на цинк происходит смена знака проводимости с дырочной на электронную. В работе [9] при анализе температурной зависимости термоэдс $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ было обнаружено, что экспериментальные данные $S(T)$ выше $T=170\text{K}$ проходят ниже расчетных кривых, причем с ростом температуры расхождение возрастает. Полагалось, что это связано



с участием в проводимости электронов. Расчет, проведенный по двухзонной модели, устранил расхождение при определенной концентрации и эффективной массе электронов и дырок. Хотя участие электронов в проводимости не вызывает сомнения, вопрос о природе энергетических зон для электронов и дырок оставался открытым.

Рис.5.

Температурные зависимости производной функции включения dL/dT для образцов: 1- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, 2- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ZnCu}_2\text{O}_x$.

Данный вопрос анализировался в работе [10], в которой предполагалось, что отрицательно заряженные плоскости CuO_2 ответственны за дырки, а положительно заряженные плоскости $(\text{BiO})_2$ - за электроны. Полученные здесь данные дают основание считать, что замена Ca на Zn создает условие для образования донорных уровней, ответственных за электронную проводимость. Конечно, и сейчас трудно однозначно описать зонную картину о состоянии примесных уровней, но вероятнее всего она обусловлена некоторым отклонением от стехиометрии сложного состава висмутовых ВТСП. Но переход проводимости от низкоподвижной дырочной к более высокоподвижной электронной можно считать более предпочтительным явлением, тем более, что это согласуется и с выше приведенными данными.

1. С.А.Алиев, С.С.Рагимов, В.М.Алиев, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXI** №2,5 (2001) 67.
2. S.A.Aliev, S.S.Ragimov, VM.Aliev, *J.Fizika*, **9** №3,4 (2003) 30.
3. Б.Н.Ролов, *Размытые фазовые переходы*, Рига, (1972) 311.
4. С.А.Алиев, С.С.Рагимов, В.М.Алиев и др., *препринт НПО Космических Исследований*, №102 (1990) 42.
5. S.A.Aliev, S.S.Ragimov, VM.Aliev.R.I.Selim-zade, *J.Fizika*, **9** №3 (2001) 19.
6. S.A.Aliev, *J.Fizika*, №4 (2002) 32.
7. S.A.Aliev, *Alhandungen der WJGB Band 3, Berlin*, (2003) 274 .
8. С.А.Алиев, *Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках*. Изд. Элм, Баку, (2007) 286.
9. С.А.Алиев, В.М.Алиев, Д.А.Багиров и др., *Препринт №348, ИФАН Азерб. ССР*, (1990).
10. И.Тот, Г.Х.Панова, В.Д.Горобченко, А.В.Иродова, О.А.Лаврова, А.А.Шиков, *СФХТ*, 3 (1990) 1821.

Bi-Sr-Zn-Cu-O SİSTEMİNDƏ FAZA KEÇİDLƏRİNİN YAYILMASI

V.M.ƏLİYEV

Bi-Sr-Zn-Cu-O sisteminin elektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu sistemlərdə faza keçidi yayılmış şəkildə baş verir. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ZnCu}_2\text{O}_x$ ifratkeçirici keramik materialın yayılmış faza keçidinin parametrləri: T_0 , a , $L_0(T)$ və dL_0/dT təyin olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, vismut əsaslı ifratkeçirici mantriiallarda kalsium atomlarının sink anomları ilə əvəz olunması faza keçidi oblastının xeyli azalmasına səbəb olur. Bu əvəzləmə faza keçidinin sürətinin (dL_0/dT) maksimum qiymətinin də artmasına səbəb olur. Alınmış nəticələrə istinadən təyin olunmuşdur ki, vismut əsaslı keramikalarda kalsiumun sinklə əvəz olunması qəfəs defektlərinin konsentrasiyasını azaldır. Bu da öz növbəsində materialın keyfiyyətini yaxşılaşdırır. Eksperimentlə təsdiq edilmişdir ki, bu əvəzləmə Bi-Sr-Zn-Cu-O sistemində keçiriciliyin işarəsinin müsbətdən mənfiyə dəyişməsinə səbəb olur.

THE DIFFUSION OF THE PHASE TRANSITION IN THE Bi-Sr-Zn-Cu-O SYSTEM

V.M.ALIEV

The electrical properties in the Bi-Sr-Zn-Cu-O system have been investigated. It has been shown the superconductive phase transition (PT) in this system has taken place at $T=82\text{K}$, and it has had a diffusion character. The diffusion parameters of PT (T_0 , a , $L_0(T)$ and dL_0/dT) have been obtained. It has been established the full substitute Ca by Zn in bismuth-based HTSC significantly has decreased the PT region and it has increased dL_0/dT . On the base of obtained results it has been established the substitute of Ca by Zn in bismuth-based system leads to the increase of defect concentration and of ceramic quality. These results have been confirmed by the change of sign conductivity (from "+" to "-") at the substitute Ca by Zn.

Редактор: Ю.Асадов