PACS: 72.20.Pa, 74.25.Fy, 74.70.Dd

С.Л. Сидоров, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков

ЭФФЕКТ ЗЕЕБЕКА В КУПРАТНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ Ві2223 И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕМ ПНИКТИДЕ FeTe_{0.7}Se_{0.3}

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина E-mail: sidorovsl@bk.ru

В сверхпроводящем состоянии d-волнового сверхпроводника Bi2223 методом микроконтактной термоэдс обнаружен аномально большой коэффициент Зеебека. Эффект объясняется образованием на поверхности d-волнового сверхпроводника связанного состояния, возникшего в результате интерференции прошедших и отраженных от контакта волн квазичастиц. В сверхпроводящем состоянии FeTeSe эффект Зеебека отсутствовал, что доказывает s-волновой характер параметра порядка в этом сверхпроводнике.

Ключевые слова: эффект Зеебека, термоэдс, поверхность Ферми, энергетическая щель, микроконтакт, андреевское отражение, магнитная восприимчивость, квазичастица

Введение

Открытие сверхпроводимости в железосодержащих соединениях со значениями $T_c = 50$ K разрушило монополию купратов на явление высокотемпературной сверхпроводимости [1,2]. Большинство исследователей полагают, что в купратах и пниктидах механизм сверхпроводимости имеет одну и ту же природу, связанную с антиферромагнитными спиновыми флуктуациями [1,2]. В купратах, как показано в многочисленных публикациях (см. обзоры [3,4]), реализуется синглетное спаривание со знакопеременным *d*-волновым параметром порядка. В пниктидах также реализуется синглетное спаривание [1,2], однако для них ситуация с симметрией параметра порядка остается невыясненной. Строение поверхности Ферми купратов и пниктидов существенно различается, причем в последних предпочтительна реализация специфического s^{\pm} -волнового спаривания, при котором параметр порядка имеет разные знаки на разных фрагментах поверхности Ферми [1] (рис. 1). Экспериментальная проверка этого вопроса оказалась неоднозначной. Работы по фотоэмиссионной спектроскопии в целом подтверждают *s*-волновой характер спаривания в пниктидах [5]. Однако измерения глубины проникновения магнитного поля и µ-мезонной спектроскопии [6,7], а также ряд туннельных и микроконтактных измерений [8,9] свидетельствуют о возможности существования *d*-волновой симметрии параметра порядка или, по крайней мере, о наличии на поверхности Ферми нулевых значений параметра порядка [10,11].

Принципиальное отличие между d- и s-волновой симметрией энергетической щели Δ заключается в том, что при s-волновом параметре порядка щель Δ не меняет знак на поверхности Ферми, а при d-волновом – меняет знак и обращается в нуль на некоторых линиях поверхности Ферми (рис. 1). Такое поведение параметра Δ отражается в температурной зависимости сопротивления андреевского контакта нормальный металл–d-волновой сверхпроводник. Это приводит к необычной температурной зависимости термоэдс и позволяет экспериментально разделить ситуации с d- или s-волновым характером спаривания сверхпроводника.



Рис. 1. *s*-волновой сверхпроводник (пниктид, *a*) и *d*-волновой (купрат, *б*). Штриховая линия – контур поверхности Ферми

Целью настоящей работы было измерение температурной зависимости микроконтактной термоэдс для висмутового купрата Bi2223, имеющего *d*волновую симметрию параметра порядка, и железосодержащего сверхпроводника FeTeSe, симметрия параметра порядка которого окончательно не установлена. Показано, что изменение знака энергетической щели в Bi2223 приводит к значительному коэффициенту термоэдс в микроконтактах при температурах, меньших T_c сверхпроводника. Для FeTeSe ситуация принципиально другая: при $T < T_c$ его коэффициент термоэдс тождественно обращается в нуль, что однозначно свидетельствует об отсутствии нулей и смены знака параметра порядка этого сверхпроводника на поверхности Ферми.

Эксперимент

Для измерения температурной зависимости ЭДС образец помещают в термостат и с помощью внешнего нагревателя устанавливают градиент температуры между образцом и омическим контактом с металлом, чаще всего с медным электродом. Изменяя температуру термостата, фиксируют значение эдс в заданном интервале температур (т.е. термоэдс), поддерживая градиент температуры постоянным. Такая методика применима для измерения образцов с геометрией в форме пластин. Для малоразмерных образцов и образцов неправильной формы создать подобные условия корректного измерения термоэдс затруднительно. Поэтому нами использован метод измерения термоэдс с помощью медного зонда, создающего микроконтакт на поверхности исследуемого материала. Микроконтакт андреевского типа [12] между зондом и образцом можно получить на отдельном микрокристалле поликристаллического образца. Потенциал эдс на микроконтакте набирается в малой области, которая имеет масштаб порядка размера контакта и существенно меньше размера кристаллитов. Поэтому остальной объем поликристаллического образца играет роль подводящего электрода. Иными словами, при контактной методике фактически измеряется термоэдс микрокристалла.

Схематически измерительное устройство показано на рис. 2. Образец расположен на медном блоке термостата и изолирован от него тонкой прослойкой слюды, которая позволяет развязать электрические цепи образца и термостата. Для создания хорошего теплового контакта слюду приклеивали к медному блоку серебряной пастой. Такой же пастой фиксировали на слюде и образец. Измерительные контакты создавали с помощью термического внедрения серебряной пасты в поверхность образца, их сопротивление (на квадрат площади) составляло $R = 2 \cdot 10^{-8} \ \Omega \cdot \text{сm}^2$. Контакт термозонда создавали прижиманием к поверхности образца острия электрода Г-образной формы, на конусный конец которого наматывали нагреватель из манганиновой проволоки диаметром ~ 0.02 mm. Под нагревателем непосредственно на медном электроде устанавливали термопару Cu/CuFe с величиной термоэдс $E = 14 \ \mu V/deg$. Конец медного электрода прижимали к образцу бериллиевой пружиной. Усилие прижима можно было регулировать. Температуру в области контакта медная игла-образец стабилизировали с точностью до 0.1 К при температуре перегрева $\Delta T = 3$ К (рис. 2).



Рис. 2. Схема устройства для измерения микроконтактной термоэдс: *1* – медное основание, *2* – изоляционный слой (слюда), *3* – образец, *4* – контакты, с которых снимается сигнал, *5* – нагреватель, *6* – медный шкворень



9 µm

Рис. 3. Электронная фотография поверхности сверхпроводника Bi2223, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа

Измерения термоэдс были проведены на купрате Bi2223 с температурой сверхпроводящего перехода $T_c =$ = 110 К. Размеры кристаллитов, лежащих в *ab*-плоскости образца, составляли величину более 5 µm (рис. 3). Текстурированные образцы висмутовой керамики размером 3 × 3 × 0.3 mm создавали одноосным сжатием керамического порошка в ячейке Бриджмена при давлении $P \sim 40$ kbar с последующим отжигом. Образцы FeTeSe приготавливали по стандартной технологии, изложенной в [15].

На рис. 4. приведена температурная зависимость сопротивления купрата Bi2223 и микроконтактного коэффициента Зеебека $S_{iun} = \delta U / \delta T$ в температурном интервале 4.2–300 К (δU – наведенный на контакте потенциал при разности температур δT). Коэффициент S_{jun} имеет отрицательный знак, что соответствует дырочной проводимости купрата. Как видим (рис. 4), падение величины S_{iun} в Bi2223 начинается с температуры $T = T^* \approx 150$ K, что соответствует температуре раскрытия псевдощели [13]. При температуре $T < T^{\hat{}}$ появляются также избыточный ток в андреевских контактах Bi2223-Ag и эффект Нернста [14]. Отметим, что быстрое уменьшение коэффициента $S_{jun}(T)$ при температуре $T < T^*$ имеет характер, типичный при раскрытии обычной сверхпроводящей «щели БКШ» при $T \approx T^*$. Однако затем наблюдается замедление температурной зависимости $S_{iun}(T)$, и окончательно $S_{iun} \approx 0$ уже при температуре $T \approx T_c$ сверхпроводника. В обычных сверхпроводниках с *s*-волновой симметрией параметра порядка термоэдс должна обращаться в нуль при *T* < *T*_c. Напротив, для контакта Cu/Bi223 при $T \rightarrow 0$ коэффициент Зеебека $S_{jun}(T)$ (не меняя знака) возрастает и даже превосходит величину $S_{iun}(T)$ при $T = T^*$. Как показано ниже, это необычное для сверхпроводника поведение термоэдс объясняется знакопеременным характером энергетической щели ∆ Bi2223.



Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления *R* купрата Bi2223 и коэффициента Зеебека *S* в температурном интервале 4.2–300 К



Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления R, коэффициента Зеебека S и магнитной восприимчивости k Fe-содержащего сверхпроводника FeTe_{0.7}Se_{0.3} в температурном интервале 4.2–300 К. На вставке показана температурная зависимость сопротивления образца с $T_c \approx 14$ К

Совершенно иная зависимость $S_{jun}(T)$ наблюдается для Fe-содержащего сверхпроводника FeTeSe (рис. 5). При аналогичной схеме подключения (клемма положительного потенциала вольтметра подключалась к медной игле) коэффициент Зеебека пниктида FeTeSe имеет положительный знак, что соответствует электронному характеру проводимости. На рисунке приведена также температурная зависимость магнитной восприимчивости FeTeSe, которая имеет особенность при $T = T^{**} \sim 150$ К. При температурах ниже T^{**} коэффициент Зеебека возрастает, сохраняя положительную величину, что указывает на сохранение электронного характера проводимости FeTeSe. Рост S_{jun} прекращается при температуре $T \approx T_c$ материала, ниже которой коэффициент Зеебека обращается в нуль. Этот факт дает основание характеризовать железосодержащие пниктиды FeTeSe как сверхпроводники с *s*-волновой симметрией параметра порядка, не имеющего нулевых значений на поверхности Ферми.

Обсуждение

В нормальных металлах градиент температуры приводит к дрейфу носителей заряда от нагретого конца к холодному. Если электрическая цепь не замкнута, то на концах нормального проводника появляется такое электрическое поле, что вызванный им ток квазичастиц компенсирует дрейф зарядов. То есть при отсутствии полного тока градиент температуры δT приводит к появлению на концах проводника электрического потенциала δU – эффекта Зеебека (термоэдс) [16]. В сверхпроводниках дрейф квазичастиц уравновешивается текущим в обратную сторону сверхпроводящим током без наведения ЭДС, в результате эффект термоэдс не наблюдаем[†]. Однако электрический потенциал δU (термоэдс) может проявиться в микроконтактах металл–*d*-волновой сверхпроводник.

Протекание тока в микроконтактах малого ($\leq 0.1 \ \mu$ m) размера реализуется по механизму андреевского отражения, при котором падающий на стык кон-

[†] Эффект термоэдс не наблюдается в односвязном сверхпроводнике, но приводит к появлению магнитного поля в кольце, составленном из двух разных сверхпроводников [17].

такта поток электронов трансформируется в ток куперовских пар [12,18,19]. Этот процесс реализуется в глубине сверхпроводника в области, имеющей масштаб порядка его длины когерентности ξ_0 . При нагреве инжектора от него дрейф квазичастиц в сторону сверхпроводника уравновешивается наведенным на контакте электрическим потенциалом $\delta U = S_{jun} \delta T$. Здесь S_{jun} – микроконтактный коэффициент Зеебека, δT – разность температур между нормальным металлом и сверхпроводником. Для андреевских контактов в нормальном состоянии коэффициент S_{jun} совпадает с коэффициентом Зеебека монокристалла. Строгий расчет величины S_{jun} в сверхпроводящем состоянии не входит в задачу настоящей работы, но по порядку величины из анализа кинетических процессов на контакте с *d*-волновым сверхпроводником следует, что

$$S_{\text{jun}} \sim \frac{\pi k_B T}{e} \frac{\mathrm{d}\ln(\sigma(V))}{\mathrm{d}V} \bigg|_{V=0},\tag{1}$$

где σ(V) – проводимость андреевского контакта. Для контакта нормальный металл–*d*-волновой сверхпроводник согласно [20]

 $(\mathbf{I}Z)$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(E - eV) - f(E) \right]_{-\pi/2}^{\pi/2} \mathrm{d}\theta \frac{16(1 + |\Gamma_{\pm}|^2)\cos^2\theta + 4Z^2(1 - |\Gamma_{+}\Gamma_{-}|^2)\cos^2\theta}{|4\cos^2\theta + Z^2\{1 - \Gamma_{+}\Gamma_{-}\exp[i(\phi_{-} - \phi_{+})]\}|^2} .$$
(2)

Здесь

$$\Gamma_{\pm}(E) = \frac{E}{|\Delta(\theta_{\pm})|} - \sqrt{\left(\frac{E}{|\Delta(\theta_{\pm})|}\right)^2} - 1, \quad \Delta(\theta_{\pm}) = |\Delta(\theta_{\pm})| \exp(i\phi_{\pm}), \quad Z = \frac{2mH}{\hbar^2 k_F}, \quad (3)$$

Z – параметр, характеризующий потенциальный барьер на стыке N- и S-металлов, введенный в работе [19]: H – высота барьера; m – эффективная масса электрона; k_F – его волновое число на уровне Ферми; θ – угол падения электрона по направлению к площади контакта. Контакт предполагается плоским, поэтому при прохождении через его границу электроны сохраняют импульс, параллельный площади контакта.

Знак потенциала $\delta U = S_{jun}\Delta\delta T$, наведенного на микроконтакте, указывает на знак носителей заряда в сверхпроводнике. Если носителями заряда являются дырки, то на *N*-электроде появится минус, а на сверхпроводнике – плюс. При таком направлении электрического поля на контакте ток дырок направлен противоположно дрейфу дырок (направленному вдоль градиента температуры), в результате полный ток через контакт равен нулю. Если носители заряда электроны, то на *N*-электроде соответственно появится плюс относительно сверхпроводника. Согласно (1) и (2) максимальное значение *S*_{jun} возникает, если контакт с *d*-волновым сверхпроводником образован в направлении плоскости *ab*. Тогда $\theta_+ = \theta - \alpha$, $\theta_- = \theta + \alpha$, $\Delta(\theta_{\pm}) = \Delta_0 cos(2\theta_{\pm})$, где α – угол между осью контакта и связывающими направлениями в CuO₂ плоскости. Нас интересует поведение проводимости при малых смещениях $V \sim E \ll kT$, когда $\Gamma_{+}\Gamma_{-} \rightarrow -1$. В таком случае при Z > 1 минимум знаменателя в (2) достигается при $\exp[i(\phi_{-} - \phi_{+})] = -1$, когда энергетические щели $\Delta(\theta_{+})$ и $\Delta(\theta_{-})$ имеют разные знаки. Наиболее сильная зависимость $\sigma(V)$ в области малых смещений V наблюдается при угле $\alpha \approx \pi/4$, когда квазичастицы инжектируются вдоль линии перемены знака в зависимости $\Delta(\theta)$ (см. рис. 1). Интерференция волн квазичастиц обусловлена образованием на поверхности андреевского контакта связанного состояния [21].

Таким образом, при инжекции заряда вдоль линий, на которых в контакте с *d*-волновым сверхпроводником параметр $\Delta = 0$, достигается максимальное значение коэффициента термоэдс S_{iun} при $T \rightarrow 0$. В объемных сверхпроводниках при температуре $T < T_c$ термоэдс отсутствует. Однако, как показано в настоящей работе, в андреевских контактах с d-волновым сверхпроводником термоэдс существует при $T < T_c$ и с дальнейшим понижением температуры возрастает. Возможны сверхпроводники с s-волновой симметрией параметра порядка, но с нулями параметра Δ на поверхности Ферми. В таком случае даже при $T < T_c$ в сверхпроводнике имеются квазичастичные возбуждения, что также может вызвать эффект Зеебека. Однако в таком случае вымораживание квазичастиц с понижением температуры привело бы к подавлению $S_{jun}(T)$ при $T \rightarrow 0$. Иными словами, тот факт, что в сверхпроводнике FeTeSe коэффициент $S_{jun}(T) = 0$ при $T \rightarrow T_c$ доказывает, что в этом пниктиде энергетическая щель Δ не только имеет *s*-волновой характер, но и не имеет нулевых значений параметра порядка сверхпроводника на поверхности Ферми.

Заключение

Эффект микротермоэдс в контактах нормальный металл–*d*-волновой сверхпроводник возникает благодаря образованию на поверхности андреевского контакта связанного электронного состояния. При $T < T_c$ это приводит к зависимости проводимости контакта $\sigma(V)$ от напряжения V и согласно соотношению $S_{jun} \propto d \ln \sigma / dV|_{V=0}$ к появлению температурно-зависимого коэффициента Зеебека $S_{jun}(T) = \delta U(T)/\delta T$. Связанное состояние возникает в результате интерференции прошедших (и отраженных) через андреевский контакт волн квазичастиц, сдвинутых по фазе на угол π . Такой фазовый сдвиг обусловлен знакопеременным характером *d*-волнового параметра порядка Ві2223, чего нет в сверхпроводниках с *s*-волновой симметрией параметра Δ , даже если параметр Δ имеет нулевые значения на поверхности Ферми.

Полученные результаты показывают, что эффект микроконтактного термоэдс можно использовать для определения симметрии параметра порядка в «экзотических» сверхпроводниках. При *d*-волновой симметрии Δ параметр $S_{jun}(T)$ должен возрастать при $T \rightarrow 0$. В *s*-волновых сверхпроводниках при $T < T_c$ параметр $S_{jun}(T)$ обращается в нуль. Наконец, возможны сверхпроводники, в которых при *s*-волновой симметрии параметр Δ имеет нулевые значения на поверхности Ферми. В таком случае в микроконтактах возможно наблюдение термоэдс при $T \leq T_c$, но обязательно коэффициент Зеебека $S_{jun}(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

- 1. I. Mazin, Nature 464, 184 (2010).
- 2. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, УФН 178, 1307 (2008).
- 3. *X.J. Zhou, T. Cuk, T. Devereaux, N. Nagaosa, and Z.-X. Shen*, cond. mat. 0604284 (2006).
- 4. Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, C. Renner, Rev. Mod. Phys. 79, 353 (2007).
- 5. H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G.F. Chen, J.L. Luo, and N.L. Wang, Euro Phys Lett. **83**, 47001 (2008).
- K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, Phys. Rev. B81, 220501 (2010).
- 7. P.K. Biswas, G. Balakrishnan, D.M. Paul, C.V. Tomy, M.R. Lees, A.D. Hillier, Phys. Rev. B81, 092510 (2010).
- 8. O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Zhi-An Ren, Xiao-Li Shen, Guang-Can Che, Z.-X. Zhao, Phys. Rev. **B78**, 092505 (2008).
- 9. K.A. Yates, K. Morrison, J.A Rodgers, G.B.S Penny, J.-W.G. Bos, J.P. Attfield, L.F. Cohen, New J. Phys. 11, 025015 (2009).
- K.A. Yates, I.T.M. Usman, K. Morrison, J.D. Moore, A.M. Gilbertson, A.D. Caplin, L.F. Cohen, H. Ogino, and J. Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. 23, 022001 (2010).
- 11. J.-Ph. Reid, M.A. Tanatar, X.G. Luo, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, R. Prozorov, L. Taillefer, cond. mat. 1004, 3804 (2010).
- 12. D. Daghero and R.S. Gonnelli, Supercond. Sci. Technol. 23, 043001 (2010).
- 13. А.Л. Соловьев, С.Л. Сидоров, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, ФНТ **35**, 1055 (2009).
- 14. С.Л. Сидоров, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, Металлофиз. новейшие технол. **30**, 115 (2008).
- 15. A.L. Ivanovskii, Physics Uspekhi 51, 1229 (2008).
- 16. Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
- 17. Н.В. Заварицкий, Письма в ЖЭТФ 19, 205 (1974).
- 18. *Е.Л. Вольф*, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
- 19. G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk, Phys. Rev. B25, 4515 (1982).
- 20. Y. Tanaka, S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. 74, 3451(1995).
- 21. A.I. D'yachenko, V.Yu. Tarenkov, R. Szymczak, A.V. Abal'oshev, I.S. Abal'osheva, S.J. Lewandowski, L. Leonyuk, Phys. Rev. B61, 1500 (2000).

С.Л. Сідоров, О.І. Дьяченко, В.Ю. Таренков

ЕФЕКТ ЗЕЄБЕКА В КУПРАТНОМ НАДПРОВІДНИКУ Ві2223 І ПНІКТІДІ, ЩО МІСТИТЬ ЗАЛІЗО FeTe_{0.7}Se_{0.3}

У надпровідному стані *d*-хвильового надпровідника Bi2223 методом мікроконтактної термоерс виявлено аномально великий коефіцієнт Зеєбека. Ефект пояснюється утворенням на поверхні *d*-хвильового надпровідника зв'язаного стану, що виник в результаті інтерференції пройшовших та відбитих від контакту хвиль квазічастинок. У надпровідному стані FeTeSe ефект Зеєбека був відсутній, що доводить *s*-хвильовий характер параметра порядку в цьому надпровіднику.

Ключові слова: ефект Зеєбека, термоерс, поверхня Фермі, енергетична щілина, мікроконтакт, андріївське відбиття, магнітна сприйнятливість, квазічастинки

S.L. Sidorov, A.I. D'yachenko, V.Yu. Tarenkov

SEEBECK EFFECT IN Bi2223 CUPRATE SUPERCONDUCTOR AND IRON-CONTAINING FeTe_{0.7}Se_{0.3} PNICTIDE

Anomalously large Seebeck coefficient was found in the superconducting state of Bi2223 *d*-wave superconductor with using micro contact thermopower method. The effect is explained by the formation of a bound state on the surface of *d*-wave superconductor resulting from the interference of the quasiparticle waves transmitted and reflected by a contact. In the superconducting state of FeTeSe, Seebeck effect was absent, giving a proof of *s*-wave nature of the order parameter in this superconductor.

Keywords: Seebeck effect, thermo-emf, Fermi surface, the energy gap, microcontact, Andreev reflection, magnetic susceptibility, quasiparticle

Fig. 1. *s*-wave superconductor (pnictide, *a*) and *d*-wave one (cuprate, δ). The dotted line is the contour of Fermi surface

Fig. 2. Scheme of measurement of point thermo-emf: 1 – copper base, 2 – insulating layer (mica), 3 – sample, 4 – contacts with which the signal is removed, 5 – heater, 6 – copper pin

Fig. 3. Electronic picture of the surface of Bi2223 superconductor made with a scanning electron microscope

Fig. 4. Temperature dependences of resistivity *R* of Bi2223 cuprate and Seebeck coefficient *S* in the temperature range of 4.2-300 K

Fig. 5. Temperature dependences of resistivity *R*, Seebeck coefficient *S* and the magnetic susceptibility *k* of Fe-containing $FeTe_{0.7}Se_{0.3}$ superconductor in the temperature range of 4.2–300 K