

## ИЗМЕНЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ $YBa_2Cu_3O_y$ И $PrBa_2Cu_3O_y$ ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ К ПЕРЕХОДУ ДИЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ

*С.В.Варюхин, О.Е.Парфенов*

*Российский научный центр "Курчатовский институт"  
123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 июня 1993 г.

Изучено изменение статической диэлектрической проницаемости соединений  $YBa_2Cu_3O_y$  и  $PrBa_2Cu_3O_y$  в зависимости от содержания кислорода при приближении к переходу диэлектрик – металл. Получена оценка критической концентрации кислорода  $y_c \approx 7,4$  для перехода диэлектрик – металл соединения  $PrBa_2Cu_3O_y$ . Обсуждаются возможные причины сильного различия электронных свойств изоструктурных соединений 1–2–3 на основе Y и Pr.

Основной отличительной особенностью сверхпроводящих металлоксидов является тот факт, что сверхпроводящее состояние в них реализуется в непосредственной близости от перехода диэлектрик – металл. Преимущественно ионный тип связи, характерный для оксидов со структурой типа слоистого перовскита, определяет ряд особенностей перехода от диэлектрического состояния в металлическое. Наряду с увеличением поляризуемости, обусловленной увеличением концентрации примесных состояний и ростом эффективного радиуса локализации носителей при легировании, что свойственно полупроводникам и диэлектрикам с ковалентной связью [1], эти системы имеют тенденцию к образованию сегнетоэлектрического состояния [2]. Учет влияния сегнетоэлектрической нестабильности на эффект электрон-электронного спаривания и формирование (би)поляронных состояний в настоящее время рассматриваются как один из возможных механизмов, ответственных за явление высокотемпературной сверхпроводимости [3–5], что и определяет интерес к исследованию изменения поляризуемости при приближении к переходу диэлектрик – металл.

Ранее отмечались аномально большое значение [6] и особенности в температурной зависимости [7] диэлектрической проницаемости соединения  $YBa_2Cu_3O_y$ , что интерпретировалось как проявление сегнетоэлектрических свойств. При этом игнорировалось обстоятельство, что полная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{tr}(\omega, T)$ , где  $\epsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость, обусловленная поляризуемостью решетки и локализованных примесных состояний,  $\epsilon_{tr}(\omega, T)$  – зависящий от частоты и температуры вклад от транспортных электронов, связанный с прыжковым характером проводимости в диэлектрической фазе. Проводимость в этом случае в области низких частот  $\sigma \propto \omega^s$ ,  $s < 1$ ,  $\omega$  – измерительная частота [8], а  $\epsilon_{tr} \propto \omega^{s-1}$  сильно зависит от измерительной частоты и быстро увеличивается с температурой [9,10]. Поэтому для исследования  $\epsilon_0$  необходимо провести корректное разделение различных вкладов в  $\epsilon$ .

В данной работе исследовались два изоструктурных соединения системы 1–2–3, на основе Y и Pr, имеющих сильное различие по электронным свойствам, причина которого остается неясной. Измерена статическая диэлектрическая проницаемость поликристаллических образцов в диэлектрической фазе

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO),  $y \leq 6,3$ , и  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (PrBCO),  $y \leq 6,9$ , проведено разделение различных вкладов в  $\epsilon$  и получены значения  $\epsilon_0$  в зависимости от  $y$ . Образцы представляли собой таблетки диаметром  $\approx 4,5$  мм, толщиной  $\approx 0,8$  мм, на которые с двух сторон наплавлялось серебро. Измерялись емкость и проводимость полученного плоского конденсатора в интервале частот  $0,3 \leq f \leq 100$  кГц ( $\omega = 2\pi f$ ) при температурах  $T \geq 1,1$  К с помощью схемы, позволяющей исключить влияние емкости подводных кабелей. Изменение концентрации кислорода в образцах производилось при помощи различных режимов отжига с последующей закалкой в атмосфере гелия [11]. Неоднородность концентрации кислорода по объему образца, которая исследовалась с помощью рентгеновской дифракции и оценивалась по ширине брэгговских пиков, составляла  $\Delta y \leq 0,03$ .

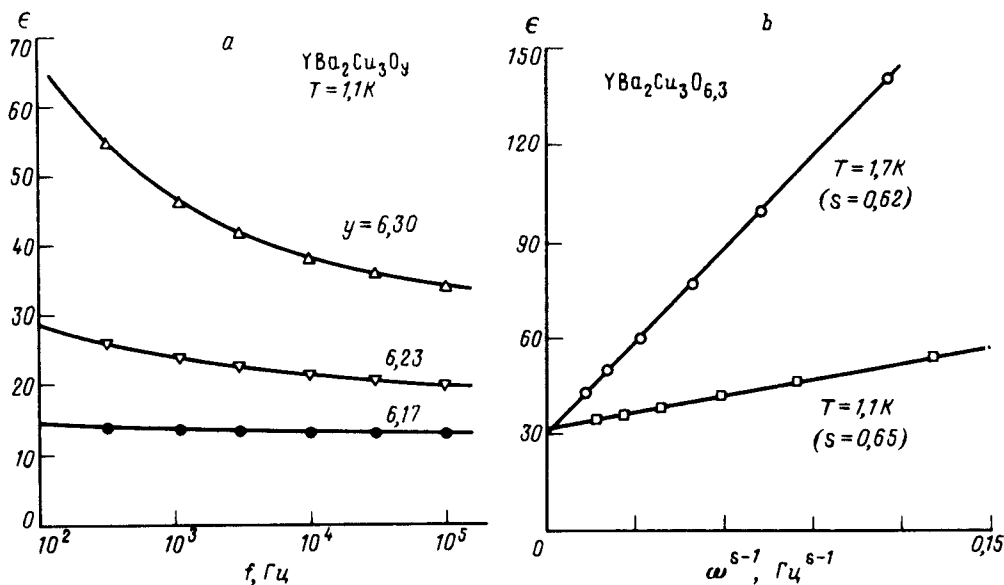


Рис.1. а - Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от измерительной частоты для трех образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с различным содержанием кислорода  $y = 6,17$  (•),  $6,23$  (∇) и  $6,3$  (Δ). б - Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  в координатах  $\epsilon$  от  $\omega^{s-1}$  для двух значений температуры  $1,1\text{K}$  (□) и  $1,7\text{K}$  (○)

На рис.1,а приведены частотные зависимости  $\epsilon$  образца YBCO для трех значений  $y \div 6,17$ ;  $6,23$  и  $6,3$  ( $\epsilon = Cd/S\epsilon_V$ , где  $C$  - емкость,  $\epsilon_V$  - проницаемость вакуума,  $S$  и  $d$  - площадь и толщина плоского конденсатора). Аналогичный вид зависимостей получен для PrBCO. Кривые на графике проведены согласно соотношению  $\epsilon = \epsilon_0 + B\omega^{s-1}$ , которое описывает частотную зависимость  $\epsilon$  во всем исследованном интервале частот. Величина  $s < 1$  и зависит от температуры и концентрации кислорода. Видно, что увеличение содержания кислорода приводит как к росту  $\epsilon_0$ , так и к увеличению  $\epsilon_{tr}(\omega, T)$ . Если для  $y = 6,17$   $\epsilon_0 \gg \epsilon_{tr}$  и  $\epsilon \approx \epsilon_0$ , то при  $y = 6,3$   $\epsilon_{tr}(\omega, T) > \epsilon_0$ . Влияние температуры продемонстрировано на рис.1,б, где представлены зависимости  $\epsilon$  от  $\omega$  для образца YBCO с максимальным исследованным в данной работе значением  $y = 6,3$  (следовательно, с максимальным вкладом  $\epsilon_{tr}$ ) в координатах  $\epsilon$  от  $\omega^{s-1}$  для двух значений  $T = 1,1$  и  $1,7\text{K}$ . Видно, что  $\epsilon_{tr}$  существенно

увеличивается с  $T$ , а  $\epsilon_0 = \lim(\epsilon)$  при  $(\omega \rightarrow 0) \Rightarrow 0$  не зависит от температуры.

На рис.2,а приведены значения  $\epsilon_0$  для YBCO и PrBCO в зависимости от  $y$ . Отдельным символом представлено значение  $\epsilon_0$  для YBCO при  $y = 6,04$ , полученное в работе [9]. Величина  $\epsilon_0$  растет при увеличении  $y$ , что обусловлено приближением к критическому значению  $y_c$  для перехода диэлектрик – металл. Разброс экспериментальных точек обусловлен ошибкой в определении концентрации кислорода и его неоднородностью распределения по объему образца. Как показано в [12], для перехода диэлектрик – металл критический индекс  $\beta$  близок к единице и  $\epsilon_0 \propto |z - z_c|^\beta$ , где  $z$  – параметр, определяющий состояние системы вблизи перехода. На рис.2,б приведены концентрационные зависимости  $1/\epsilon_0$  для YBCO и PrBCO в координатах  $1/\epsilon_0$  от  $y$ . Видно, что в пределах ошибки вблизи перехода  $1/\epsilon_0 \propto |y - y_c|$ . Для YBCO величина  $y_c \simeq 6,45$  и совпадает с данными [11,13], полученными из измерений электросопротивления и эффекта Холла. Аналогично для PrBCO значение  $y_c \simeq 7,4$  можно рассматривать, как оценку для величины концентрации кислорода, необходимой для перехода в металлическое состояние.

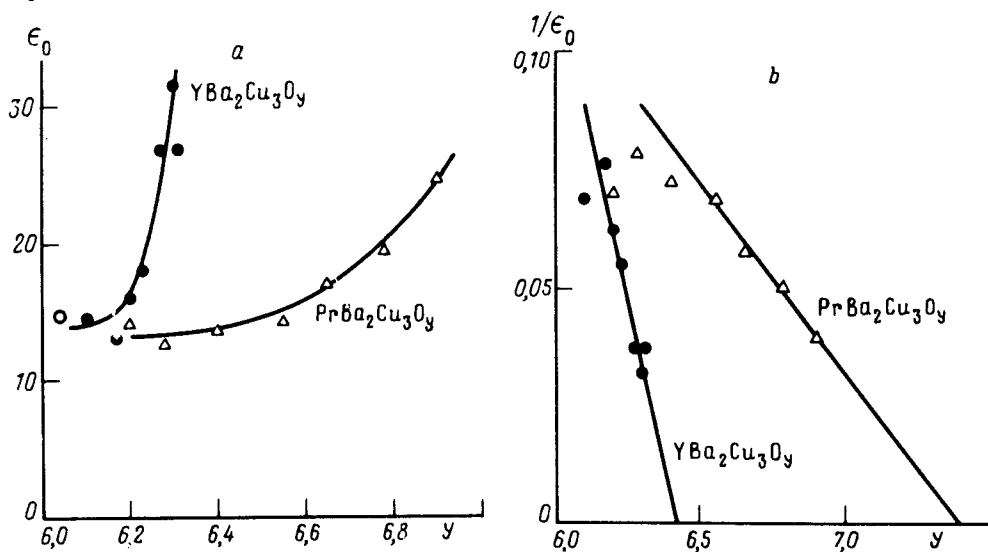


Рис.2. Изменение  $\epsilon_0$  (а) и  $1/\epsilon_0$  (б) с концентрацией кислорода соединений YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (•) и PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Δ). Отдельным символом (о) представлен результат работы [9]

Вопрос о причине того, что система 1–2–3 на основе Pr является одним из немногих исключений из ряда с другими лантаноидами, для которых  $y_c \simeq 6,4 - 6,6$ , остается открытым. На рис.3 приведено значение  $y_c$ , полученное в данной работе, совместно с данными работ [14–16] для систем Pr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, которые образуют непрерывный ряд растворов замещения, где атомы Pr замещают Y. Видно, что зависимость описывается законом  $y_c = 6,45 + x$ , то есть увеличение концентрации Pr приводит к линейному сдвигу  $y_c$  в область больших концентраций. Такое поведение характерно для присутствия иона Pr<sup>4+</sup>, который согласно измерениям кинетических свойств монокристаллов Pr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [17], приводит к линейному по  $x$  уменьшению числа подвижных дырок в плоскостях CuO<sub>2</sub>. В то же время нейтронные исследования PrBCO [18] убедительно показали отсутствие Pr<sup>4+</sup>, что проти-

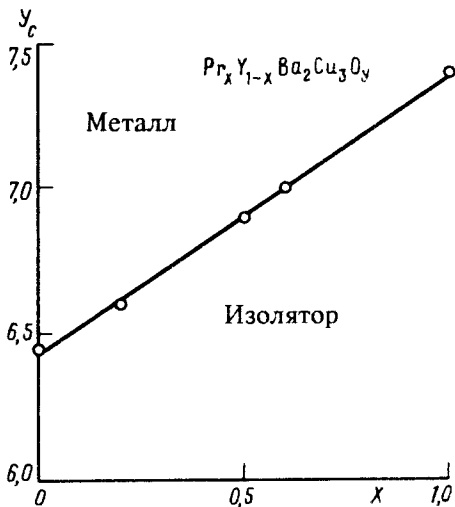


Рис.3. Зависимость величины критической концентрации кислорода  $y_c$ , необходимой для перехода в металлическое состояние системы  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , от содержания Pr. Значения  $y_c$  для  $x = 0$  и  $x = 1$  получены в настоящей работе, остальные величины – данные работ [14–16]

воречит выводам работы [17], и ниже мы укажем возможную причину этих разногласий.

В области  $y < 6,35$  вид зависимости  $\epsilon_0(y)$  для YBCO (рис.2,а) аналогичен зависимости концентрации дырок от содержания кислорода ([19], fig.10). Это говорит о том, что наблюдаемое увеличение  $\epsilon_0$  при увеличении  $y$  связано с ростом числа примесных состояний. Если оценить эффективный радиус Бора примесного состояния  $a_B$  из величины  $\epsilon_0 - \epsilon_{oh} = 4\pi N\alpha_B$ , где  $\epsilon_{oh}$  – проницаемость решетки в диэлектрической фазе при  $y = 6,0$ ,  $N$  – концентрация дырок,  $\alpha_B = 9/2\epsilon_{oh}a_B^3$  – поляризуемость, то при  $y = 6,3$  для YBCO  $NV \simeq 0,1$  [19], где  $V$  – объем элементарной ячейки, получим  $a_B \simeq 3,1 \text{ \AA}$ , то-есть порядка размеров элементарной ячейки. Это свидетельствует о проблематичности описания локализованных состояний в купратах простейшей моделью Бора для изолированной примеси. В то же время, значительная величина константы полярной связи  $\alpha_p = (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_{oh}^{-1})[Ry/h\omega_{LO}]^{1/2} \simeq 4$ , где  $\epsilon_\infty \simeq 3,5$  – оптическая диэлектрическая проницаемость [20], а  $h\omega_{LO} \simeq 35 \text{ мэВ}$  – энергия, соответствующая середине фонованного спектра, связанного с колебаниями атомов кислорода [21], определяет необходимость учета поляронных эффектов. Сильная локализация носителей и большая поляризуемость решетки, по-видимому, являются определяющими факторами при формировании металлического состояния в купратах.

В отличие от YBCO для PrBCO нет данных о числе примесных состояний, однако увеличение  $\epsilon_0$  PrBCO при насыщении кислородом коррелирует с числом подвижных дырок [11], и можно получить верхний предел оценки радиуса орбиты локализованного состояния. При  $y = 6,9$ ,  $NV \simeq 0,15$  [11] получим  $a_B < 2,4 \text{ \AA}$ , что говорит о локализации дырки в пределах элементарной ячейки. Следовательно, ионы  $\text{Pr}^{+3}$  в системе 1–2–3 являются центрами сильной локализации дырок, что при низких температурах в кинетических свойствах проявляется аналогично присутствию  $\text{Pr}^{+4}$ .

Исследование возможного вклада в  $\epsilon_0(T)$  от сегнетоэлектрических переходов существенно затруднено тем, что при увеличении температуры  $\epsilon_{tr} \gg \epsilon_0$ . В пределах ошибки эксперимента особенностей в  $\epsilon_0(T)$  при низких температурах, где возможно корректное разделение  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{tr}$ , не обнаружено. Следует

отметить, что структурный фазовый переход упорядочения кислорода в  $\text{PrVCO}$  при  $y = 6,6$  [11] также не проявляется в измерениях диэлектрической проницаемости (рис.2).

В заключение необходимо отметить, что используемая линейная экстраполяция  $1/\epsilon_0$  от  $y$  (рис.2,b) является лишь формой представления экспериментальных результатов, полученных на поликристаллических образцах, и не имеет под собой однозначного теоретического обоснования, так как, во-первых, в купратах при увеличении концентрации примесей наблюдается значительная анизотропия  $\epsilon_0$  вдоль и поперек плоскостей  $\text{CuO}$  [22], во-вторых, сильная поляризуемость решетки вблизи примесного центра и малый радиус локализации приводят к тому, что представление  $\epsilon_0 = \epsilon_{0h} + \epsilon_{0i}$ , где  $\epsilon_{0h}$  – проницаемость решетки и  $\epsilon_{0i}$  – проницаемость, обусловленная поляризуемостью примесей, для которой, строго говоря, справедливо выражение  $\epsilon_{0i} \propto |z - z_c|^\beta$ , требует дополнительного обоснования для купратов, являющихся системами с преимущественно ионным типом связи.

Авторы выражают благодарность А.В.Свищеву за помощь в обработке результатов эксперимента. Работа выполнена в рамках проекта N90347 Государственной программы по ВТСП.

- 
1. T.G.Castner, Phys. Rev. B **21**, 3523 (1980).
  2. А.Г.Липсон, Д.М.Саков, В.В.Громов, Письма в ЖЭТФ **55**, 402 (1992).
  3. A.Bussmann-Holder, A.Simon, and H.Buttner, Phys. Rev. B **39**, 207 (1989).
  4. D.Emin, Phys. Rev. Lett. **62**, 1544 (1989); Phys. Rev. B **45**, 5525 (1992).
  5. N.F.Mott, Phil. Mag. Lett. **64**, 211, (1991).
  6. L.R.Testardi, W.G.Moulton, H.Mathias et al., Phys. Rev. B **37**, 2324 (1988).
  7. В.М.Ишук, Л.А.Квичко, В.П.Семиноженко и др., Письма в ЖЭТФ **49**, 341 (1989).
  8. Н.Мотт, Э.Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир: 1982.
  9. G.A.Samara, W.F.Hammetter, and E.L.Venturini, Phys. Rev. B **41**, 8974 (1990).
  10. С.В.Варюхин, А.А.Захаров, А.В.Свищев, Письма в ЖЭТФ **56**, 485 (1992).
  11. О.Е.Parfionov and A.A.Konovalov, Physica C **202**, 385 (1992).
  12. M.A.Paalanen, T.F.Rosenbaum, G.A.Thomas, and R.N.Bhatt, Phys. Rev. Lett. **51**, 1896 (1983).
  13. И.В.Александров, А.П.Володин, И.Н.Макаренко и др., Письма в ЖЭТФ **49**, 287 (1989).
  14. A.Kebede, C.S.Jee, J.Schwegler et al., Phys. Rev. B **40**, 4453 (1989).
  15. B.Fisher, J.Genossar, L.Patlagan, and J.Ashkenazi, Phys. Rev. B **43**, 2821 (1991).
  16. Wu Jiang, J.L.Peng, S.J.Hagen, and R.L.Green, Phys. Rev. B **46**, 8694 (1992).
  17. Y.X.Jia, J.Z.Liu, A.Matsushita, M.D.Lan, P.Klavins et al., Phys. Rev. B **46**, 11745 (1992).
  18. H.-D.Jostarndt, U.Walter, J.Harnischmacher et al., Phys. Rev. B **46**, 14872 (1992).
  19. H.Tolentino, F.Baudelet, A.Fontaine et al., Physica C **192**, 115 (1992).
  20. J.Kircher, M.K.Kelly, S.Rachkev et al., Phys. Rev. B **44**, 217 (1991).
  21. П.П.Паршин, М.Г.Землянов, О.Е.Парфенов, А.А.Чернышев, Письма в ЖЭТФ, **51**, 380 (1990).
  22. S.V.Varyukhin and A.A.Zakharov, Physica C **185-189**, 975 (1991).