Физика низких температур, 1996, т. 22, № 6, с. 697–700

Поляронная проводимость $YBa_2Cu_3O_y$ в диэлектрической фазе

С. В. Варюхин, О. Е. Парфенов, Г. Н. Чубчев

Российский научный центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. Курчатова, 1

Образование (би)поляронных состояний в металлооксидах рассматривается как один из реальных механизмов, ответственных за явление ВТСП. Исследование характеристик поляронов в металлическом состоянии затруднено перенормировкой начальных состояний вследствие большой концентрации носителей. В данной работе проведены измерения проводимости на низких частотах (0,3 кГц $\le f \le$ 100 кГц) кислорододефицитных образцов $YBa_2Cu_3O_y$ (6,17 $\le y \le$ 6,31) в интервале температур 1,5 K $< T <$ 300 K. Проводимость показывает степенную зависимость от частоты $\sigma = \sigma_0 + \sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$, где ω — частота измерений, фактор $s(T) < 1$. Обнаружено, что для всех исследуемых образцов зависимость $s(T)$ имеет минимум. Наблюдаемая особенность $s(T)$ описывается в рамках модели, предполагающей туннелирование поляронов большого радиуса между случайными центрами [4]. Эта модель позволяет оценить энергию связи полярона и его радиус. Предложено объяснение наблюдаемой зависимости энергии связи полярона от концентрации кислорода.

Утворення (бі)поляронних станів в металооксідах розглядається як один з реальних механізмів, відповідальних за явище ВТНП. Дослідження характеристик поляронів в металичному стані утруднено перенормуванням початкових станів внаслідок великої концентрації носіїв. В даній роботі проведено вимірювання провідності на низьких частотах (0,3 кГц $\le f \le$ 100 кГц) кисневодефіцитних зразків $YBa_2Cu_3O_y$ (6,17 $\le y \le$ 6,31) в інтервалі температур 1,5 K $< T <$ 300 K. Провідність показує степеневу залежність від частоти $\sigma = \sigma_0 + \sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$, де ω — частота вимірювань, фактор $s(T) < 1$. Виявлено, що для усіх досліджуємих зразків залежність $s(T)$ має мінімум. Спостерігаєма особливість $s(T)$ описується в рамках моделі, яка припускає тунелювання поляронів великого радіуса між випадковими центрами [4]. Ця модель дозволяє оцінити енергію зв'язку полярона та його радіус. Запропоновано пояснення спосрегігаемої залежності енергії з'вязку полярона від концентрації кисню.

Основной отличительной особенностью сверхпроводящих металлооксидов является тот факт, что сверхпроводящее состояние в них реализуется в непосредственной близости от перехода диэлектрик — металл. Тем самым открытие высокотемпературной сверхпроводимости поставило ряд вопросов, которые имеют отношение не только к возможным механизмам образования сверхпроводящего состояния, но и к проблеме формирования металлического состояния в системах с преимущественно ионным типом связи. Вследствие того что в соединениях с ионной связью кулоновское экранирование существенно ослаблено, локальное кулоновское возмущение вызывает значительную деформацию решетки и образование поляронных состояний [1]. Формирование поляронов в диэлектрической фазе приводит к появлению максимума в спектрах ИК проводимости [2]. Аналогичные особенности обнаружены в соединении CuO, которое является первоосновой высокотемпературных сверхпроводников [3]. С другой стороны, наличие малоподвижных носителей, какими являются поляроны, приводит к тому, что в области температур, где наблюдается прыжковый механизм проводимости, вероятность туннелирования между отдельными локализованными состояниями значительно уменьшается по сравнению с электронами. Вследствие этого наблюдается зависимость проводимости σ от частоты в области низких частот. В общем случае частотная зависимость имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s \,, \qquad (1)$$

где $s < 1$ [1]. Член $\sigma(\omega) = A\omega^s$ определяется как типом носителей, так и механизмом перехода между локализованными состояниями, при этом в случае поляронного транспорта фактор $s(T)$ имеет ярко выраженную аномалию — температурный минимум, положение которого определяется энергией связи поляронных состояний. Подробное рассмотрение теорий, описывающих проводимость на переменном токе в случае прыжкового механизма проводимости, представлено в обзорах [4,5].

Ранее нами были обнаружены особенности $s(T)$ в соединениях $PrBa_2Cu_3O_{6,9}$ [6] и $YBa_2Cu_3O_{6,2}$ [7] в соответствии с предсказаниями теории [4], из которых были получены оценки параметров поляронных состояний — энергия связи и радиус. Однако при увеличении концентрации носителей и

© С. В. Варюхин, О. Е. Парфенов, Г. Н. Чубчев, 1996

приближении к переходу диэлектрик — металл характеристики поляронных состояний изменяются, поэтому представляет интерес исследование изменений обнаруженной особенности при увеличении концентрации кислорода.

В данной работе представлены результаты измерений низкочастотной проводимости диэлектрических образцов $YBa_2Cu_3O_y$ при $6{,}17 < y < 6{,}31$. Исследуемый состав изготовлен по стандартной технологии получения керамики методом спекания с последующим отжигом для получения необходимой концентрации кислорода. Изменение концентрации кислорода в образце производилось при помощи различных режимов отжига с последующей закалкой в атмосфере гелия [8]. Неоднородность концентрации кислорода по объему образца, которая исследовалась с помощью рентгеновской дифракции и оценивалась по ширине брэгговских пиков, составляла $\Delta y \leq 0{,}03$. Образец представлял собой таблетку диаметром $\simeq 4{,}5$ мм, толщиной $\simeq 0{,}8$ мм, на которую с двух сторон наплавлялось серебро. Исследовался низкочастотный импеданс полученного плоского конденсатора в интервале частот $0{,}3$ кГц $\leq f \leq 100$ кГц ($\omega = 2\pi f$) в области температур $1{,}5$ K $< T < 300$ K.

Обнаружено, что частотная зависимость проводимости для всех y описывается законом (1), при этом фактор $s(T)$ имеет температурный минимум, который смещается от $\simeq 100$ K при $y = 6{,}17$ до $\simeq 2$ K при $y = 6{,}31$. Наблюдаемая особенность зависимости $s(T)$ описывается в рамках модели, предполагающей туннелирование поляронов большого радиуса, для которых оказывается существенным перекрытие областей решеточного искажения [4]. При этом высота эффективного барьера W зависит от расстояния R, на которое должен быть перенесен электрон:

$$W = W_p(1 - r_p/R) , \qquad (2)$$

где энергия полярона

$$W_p = \frac{e^2}{4\varepsilon_p r_p} , \qquad (3)$$

r_p — радиус полярона; эффективная диэлектрическая постоянная $\varepsilon_p^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}$; ε_∞ и ε_0 — оптическая и статическая диэлектрические проницаемости соответственно. Температурная зависимость фактора s описывается соотношениями [4]

$$P^2 + \left[W_p/kT + \ln(\omega\tau_0)\right]P - W_p r_p'/kT = 0 , \qquad (4)$$

$$(1 - s)P = \frac{4 + 6(W_p r_p'/P^2 kT)}{[1 + (W_p r_p'/P^2 kT)]^2} , \qquad (5)$$

где $P = 2\alpha R_\omega$; $r_p' = 2\alpha r_p$; R_ω — характерная длина прыжка при данной температуре; α — параметр, характеризующий протяженность электронной волновой функции локализованного состояния; τ_0^{-1} — характерная частота оптических фононов. Соотношения (4) и (5) описывают серию зависимостей $s(T)$ с минимумом, основными параметрами которых являются r_p' и W_p, определяющие значения $s(T)$ в минимуме и его положение по температуре соответственно. Согласно этим соотношениям, минимум $s(T)$ наблюдается при $T \approx W_p/0{,}05$. На рис. 1, *а* представлены результаты измерений в координатах s от T/W_p для шести исследованных составов, где параметр W_p определялся по положению минимума $s(T)$. Кривая на

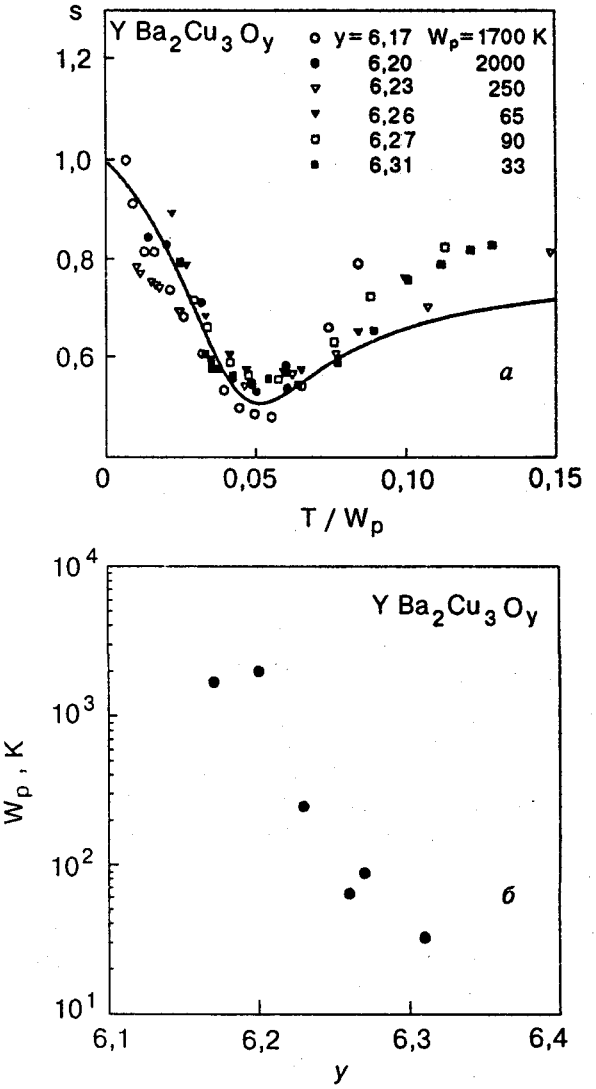

Рис. 1. Зависимость фактора s в (1) от T/W_p для шести исследованных составов соединения $YBa_2Cu_3O_y$ (кривая проведена согласно соотношениям (4) и (5)) (*а*) и зависимость энергии связи полярона W_p от концентрации кислорода y (*б*).

рис. 1,*а* проведена согласно соотношениям (4) и (5) со значениями параметров $\ln(\omega\tau_0) = -20$, что соответствует $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ с для используемых измерительных частот, и $r_p' = 1{,}3$. Отклонение экспериментальных точек от кривой, наблюдаемое при $T/W_p > 0{,}1$, обусловлено, по-видимому, тем, что при достаточно высоких температурах дипольное приближение, описывающее переход частицы между двумя изолированными центрами, в рамках которого получены выражения (4) и (5), строго не выполняется, и начинают оказывать существенное влияние переходы между тремя и более узлами. Зависимость W_p от y представлена на рис. 1,*б*, однако попытка получить оценку для радиуса поляронных состояний с использованием соотношения (3) приводит к нефизическому результату — радиус полярона, имеющий значение $r_p \approx 6$ Å при $y = 6{,}17$, увеличивается с ростом концентрации кислорода и при $y = 6{,}3$ существенно превышает среднее расстояние между носителями. Это является следствием того, что с ростом y существенно увеличивается концентрация свободных зарядов, вследствие чего наблюдается перекрытие областей решеточных искажений, образующих поляронное облако. Это должно приводить к существенной перенормировке соотношений, полученных для отдельных достаточно удаленных поляронных состояний. Поэтому использование соотношения (3) для оценки радиуса полярона в системах со значительной концентрацией носителей может приводить к завышенному результату. Далее предлагается качественное рассмотрение, позволяющее оценить изменение характеристик поляронов большого радиуса при увеличении концентрации носителей.

При образовании полярона большого радиуса (диэлектрического полярона) уменьшение энергии заряженной частицы при ее локализации в сфере радиуса r_0 обусловлено поляризацией решетки в области пространства $r > r_0$. Так как предполагается, что все характерные размеры много больше межатомных расстояний, можно использовать соотношения для непрерывной среды. Для потенциала точечного заряда $\varphi = e/\varepsilon r$ в диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ε выигрыш в объемной энергии электрического поля, связанный с поляризацией решетки,

$$U_p = (8\pi)^{-1} \int_{r_0}^{\infty} \varepsilon_\infty (\nabla\varphi_\infty)^2 d^3r - \qquad (6)$$

$$- (8\pi)^{-1} \int_{r_0}^{\infty} \varepsilon_0 (\nabla\varphi_0)^2 d^3r = \frac{e^2}{2\varepsilon_p r_0},$$

где $\varphi_\infty = e/\varepsilon_\infty r$; $\varphi_0 = e/\varepsilon_0 r$. При локализации частицы массой m внутри сферы радиуса r_0 ее энергия возрастает на величину порядка $U_c = \pi^2\hbar^2/2mr_0^2$. Полная энергия

$$E = U_c - U_p = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mr_0^2} - \frac{e^0}{2\varepsilon_p r_0} \qquad (7)$$

имеет минимум при $r_0 = r_p^{(0)} = 2\pi^2\hbar^2\varepsilon_p/me^2$, $|E_{\min}| = W_p^{(0)} = e^2/4\varepsilon_p r_p^{(0)}$, где $r_p^{(0)}$ и $W_p^{(0)}$ — радиус и энергия связи полярона соответственно [1]. Эти оценки сделаны в приближении отдельного полярона в диэлектрической матрице при полном отсутствии экранирования. При увеличении проводимости системы, связанной с увеличением концентрации носителей, электрическое поле экранируется подвижными зарядами. Как показано в [9] с использованием численного моделирования, в случае локализованных носителей и прыжковой проводимости экранирование при высоких температурах носит дебаевский характер и только в области низких температур наблюдается отклонение от дебаевской теории. Поскольку ε_∞ для $YBa_2Cu_3O_y$ не зависит от содержания кислорода y [10] вплоть до перехода в металлическое состояние, а $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$ в диэлектрической фазе, в области малых концентраций ε_0 слабо за висит от y и начинает расти при приближении к переходу диэлектрик — металл [11], можно учесть влияние экранирования на характеристики поляронных состояний в первом приближении, заменив в выражении (6) потенциал φ на $\varphi = (e/\varepsilon r)\exp(-\lambda r)$, где λ^{-1} — радиус экранирования. В этом случае выражение (7) для зависимости полной энергии E от радиуса сферы, в которой локализована частица, принимает вид

$$E = W_p^{(0)} \times$$

$$\times \left[(r^*)^{-2} - 2 \int_{r^*}^{\infty} \left(1/x + \lambda^*\right)^2 \exp(-2\lambda^* x)\, dx \right], \qquad (8)$$

где $r^* = r_0/r_p^{(0)}$; $\lambda^* = \lambda r_p^{(0)}$. Зависимости $E(r^*)$ при различных значениях λ^* представлены на рис. 2,*а*. Значения $|E_{\min}| = W_p$ соответствуют энергии связи полярона, которая существенно уменьшается при увеличении λ, при этом величина r^* в минимуме, что определяет радиус полярона, изменяется незначительно. Кривая при $\lambda^* = 0$ соответствует уравнению (7). Зависимости $W_p(\lambda^*)$ и $r_p(\lambda^*)$ представлены на рис. 2,*б*. Как видно из рис. 2,*б*, W_p обращается в нуль при $\lambda^* \simeq 0{,}47$, что определяет критическую величину λ^*, при которой образова-

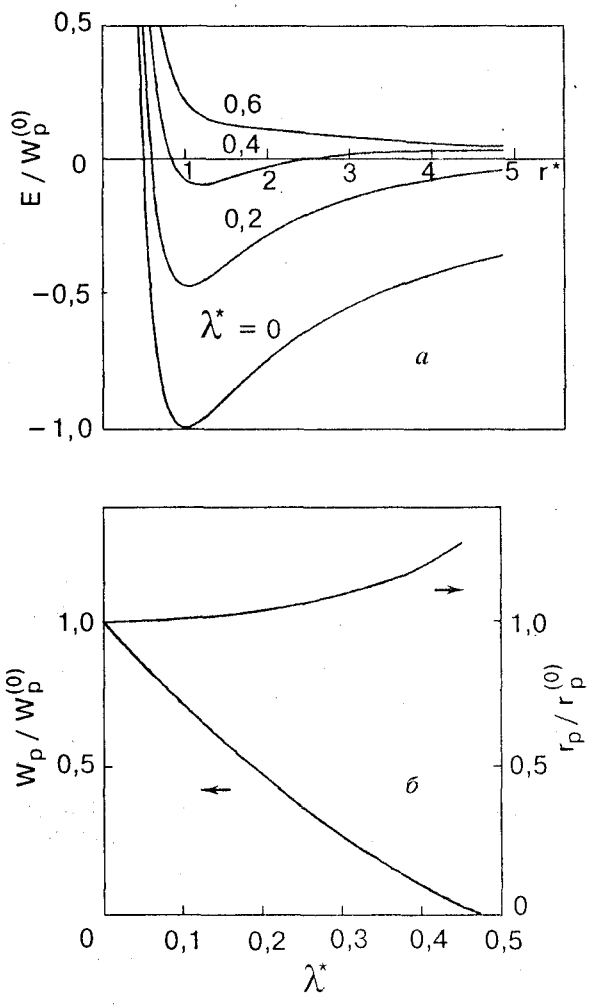

Рис. 2. Зависимость энергии заряженной частицы от радиуса сферы, внутри которой она локализована, при различных значениях постоянной экранирования λ^* (*а*) и зависимость энергии полярона W_p и его радиуса r_p от величины постоянной экранирования λ^* (*б*).

ние поляронных состояний становится энергетически невыгодным. Другими словами, экранирование приводит к исчезновению поляронов большого радиуса. Однако уменьшение энергии связи W_p до нуля приводит лишь к незначительному увеличению радиуса полярона (рис. 2,*б*), что исключает возможность использования выражения $W_p = e^2/4\varepsilon_p r_p$ для определения радиуса полярона, используя значение энергии связи в системах, где имеется отличная от нуля проводимость. Это объясняет тот факт, что оценка для r_p, полученная с использованием измеренной величины W_p в соединениях, имеющих значительное количество избыточного кислорода по сравнению с диэлектрическим составом, существенно завышена. Используя соотношение (3) и величины $\varepsilon_\infty \simeq 3$ [10], $\varepsilon_0 \simeq 15$ [11], для состава $YBa_2Cu_3O_{6,17}$ с минимальным содержанием кислорода можно оценить радиус поляронных состояний $r_p \simeq 6{,}5$ Å. Предложенное рассмотрение не только качественно объясняет наблюдаемое уменьшение энергии поляронов большого радиуса при увеличении концентрации кислорода, но и подтверждает возможность применения теории [4] для описания проводимости на переменном токе в области значительной концентрации носителей, так как радиус поляронов изменяется слабо при увеличении y, но конкретный расчет в рамках предложенного подхода возможен при определении зависимости эффективного радиуса экранирования от концентрации носителей.

1. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
2. D. Mihailovic, C. M. Foster, K. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **B42**, 7989 (1990).
3. А. А. Самохвалов, Н. А. Виглин, Б. А. Гижевский, Н. Н. Лошкарева, В. В. Осипов, Н. И. Солин, Ю. П. Сухоруков, *ЖЭТФ* **103**, 951 (1993).
4. A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**, 553 (1982).
5. S. R. Elliott, *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987).
6. С. В. Варюхин, О. Е. Парфенов, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 889 (1993).
7. С. В. Варюхин, О. Е. Парфенов, *ЖЭТФ* **107**, 1679 (1995).
8. O. E. Parfionov and A. A. Konovalov, *Physica* **C202**, 385 (1992).
9. С. Д. Барановский, Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, ЖЭТФ 87, 1793 (1984).
10. J. Kircher, M. K. Kelly, S. Rashkeev, M. Alouani, D. Fuchs, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B44**, 217 (1991).
11. С. В. Варюхин, О. Е. Парфенов, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 98 (1993).

Polaron transport in $YBa_2Cu_3O_y$ insulators

S. V. Varyukhin, O. E. Parfionov, and G. N. Chubchev

The (bi)polaron formation in metal oxides is considered as one of the real mechanisms responsible for high temperature superconductivity. But investigation of polaron characteristics in metals is complicated by charge screening. The paper reports the investigation of low-frequency conductivity σ of oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_y$ samples ($6.17 \le y \le 6.31$). The measurements are carried out in a frequency range from 0.3 to 100 kHz at temperatures 1.5 K < T < 300 K. It is shown that $\sigma(T) = \sigma_0 + A\omega^s$, $\omega = 2\pi f$ being the measuring frequency. The temperature dependence $s(T)$ is found to have an anomaly — a temperature minimum. The observed anomaly is described in terms of the theory of large radius polaron tunneling [4]. The theory permits the polaron bond energy and the polaron radius to be estimated. A treatment of the oxygen content dependence of the polaron bond energy is proposed.