

## НАБЛЮДЕНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА КОНТАКТЕ ВТСП-ДИЭЛЕКТРИК ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ

*А.Г.Липсон, Д.М.Саков, В.В.Громов*

*Институт физической химии РАН*

*117915, Москва*

Поступила в редакцию 16 января 1992 г.

После переработки 20 февраля 1992 г.

Методом термостимулированной деполяризации обнаружено наличие квазисегнетоэлектрических фазовых переходов в области  $T_c$ , для плотных керамических образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ .

В работах <sup>1-3</sup> было сделано предположение о том, что ВТСП с перовскитоподобной структурой являются квазисегнетоэлектриками, обладающими экситонным механизмом сверхпроводимости. Следует также отметить, что в иттриевой керамике состава 1-2-3 наблюдались аномалии поглощения в дисперсии стимулированного ультразвуком высокочастотного магнитного поля вблизи 90 К и в районе 150-180 К <sup>4</sup>. Позднее <sup>5</sup> в механически нагруженных монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в сверхпроводящем состоянии ориентированных вдоль оси  $z$  был обнаружен пьезоэффект.

В данной работе предпринята попытка наблюдения поляризационных эффектов в образцах ВТСП керамик методом термостимулированной деполяризации (ТСД). Существенно, что данный метод хорошо развит для идентификации сегнетоэлектрических переходов в диэлектрических кристаллах, где ток ТСД обусловлен переориентацией диполей <sup>6</sup>. Кроме того важным преимуществом метода ТСД в отличие от <sup>4,5</sup> является то, что при его реализации образцы не подвергаются каким-либо дополнительным внешним воздействиям, кроме температурных. Поскольку, в своем классическом виде, термостимулированная деполяризация применима только для исследования медленных процессов изменения заряда, нами был развит подход <sup>7</sup>, позволяющий проводить измерения в режиме спонтанных флуктуаций электрического заряда <sup>8</sup>. С этой целью, а также для блокирования утечки заряда, между поверхностью образца и верхним электродом (рис.1) размещалась тонкая ( $h \sim 1 \mu\text{м}$ ) диэлектрическая пленка (сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом), отслеживающая изменения электрического поля, происходящие на поверхности образца <sup>7</sup>. Толщина пленки подбиралась таким образом, чтобы в ней не происходило значительного накопления объемного заряда, образующегося при ее деформациях в процессе термоциклирования.

Охлаждение и нагрев образцов в температурном интервале 78-250 К осуществлялись в линейном режиме: скорость охлаждения 0,3 К/с, нагрева 0,1 К/с <sup>9</sup>. Во избежании помех и наводок, связанных с адсорбцией атмосферных газов и паров воды на поверхности керамик эксперименты проводили в вакууме  $10^{-6}$  торр. Схема установки приведена на рис.1. Полимерная пленка (4) наносилась на медный прижимной электрод (2) из разбавленного раствора, с последующей сушкой в вакууме при  $T \simeq 473$  К. После каждого эксперимента осуществлялся отжиг электрода с нанесенной пленкой в вакууме при  $T = 300$  К. Проводились контрольные эксперименты в отсутствие образцов ВТСП (только с пленкой).

Как показали опыты, спектр ТСД пленки содержит широкий пик в температурном интервале 130-160 К весьма низкой интенсивности, имеющий отрица-

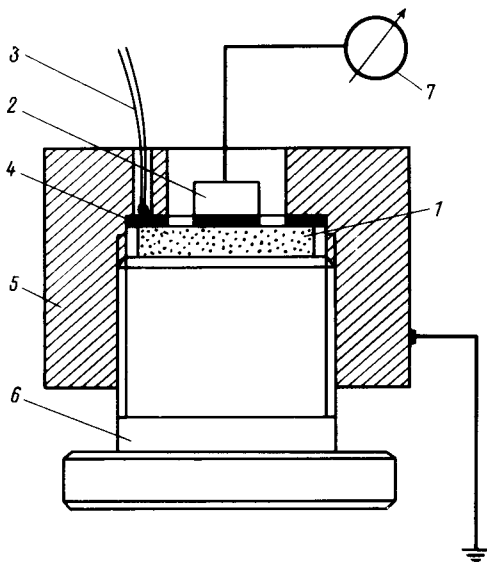


Рис.1. Схема экспериментальной установки для измерения токов ТСП: 1 - образец ВТСП; 2 - электрод; 3 - термопара; 4 - полимерная пленка; 5 - криостат; 6 - прижимной винт; 7 - электрометрический усилитель У5-6

тельную полярность, как при охлаждении так и при нагреве, обусловленный зарядом приобретаемым пленкой в процессе ее деформаций при изменении температуры (в дальнейшем этот пик вычитался из спектров ТСД образцов ВТСП).

В работе использовали керамические образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с  $T_c = 92 \text{ K}$  (ширина перехода  $\Delta T \approx 2 \text{ K}$ ), а также образцы  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  с  $T_c = 110 \text{ K}$  ( $\Delta T \approx 9 \text{ K}$ ), синтезированные по стандартным методикам с применением процедуры прессования при давлении 5 кбар (текстурированные). Измерение резистивных характеристик данных керамик осуществляли 4-х зондовым методом (рис.2, 3 вставки). В качестве контрольных использовали образцы тех же ВТСП, отожженные в вакууме при  $T = 673 \text{ K}$  в течение 2-х часов и необладающие сверхпроводимостью при  $T > 77 \text{ K}$ .

Эксперименты показали, что спектры ТСД контрольных образцов не отличаются от спектров полимерной пленки; таким образом в них отсутствуют собственные токи ТСД, которые могли бы свидетельствовать о наличии сегнетоэлектрических свойств. В то же время на ВТСП керамиках, как 1-2-3, так и 2-2-2-3 ( $\text{BiPb}$ ) наблюдаются по 2 пика как при охлаждении так и при нагреве (рис.2,3). Следует отметить, что наиболее четко выраженные пики ТСД регистрируются на "свежих" образцах, ранее не подвергавшихся термоциклированию. Через несколько таких циклов интенсивность пиков ТСД уменьшается до фоновых значений. Это свидетельствует об определенной роли эффекта текстурирования керамик в процессе прессовки (подтвержденного данными рентгеноструктурных исследований), приводящего к частичной их ориентации. Поскольку при многократном термоциклировании происходит снятие напряжений и, следовательно, потеря ориентации, то наблюдение токов деполяризации становится невозможным. Кроме того дополнительной причиной постепенного уменьшения токов ТСД может являться обеднение поверхностного слоя ВТСП кислородом при термоциклировании в вакууме<sup>9</sup>.

Как видно из рис.2 в спектре 1-2-3 имеется 2 пика, которые регистрируются как при охлаждении образцов так и при их нагреве. При этом пик I с максимумом вблизи 90 K при охлаждении имеет отрицательную полярность, а при нагреве положительную. Перемена полярности пиков при термоциклировании

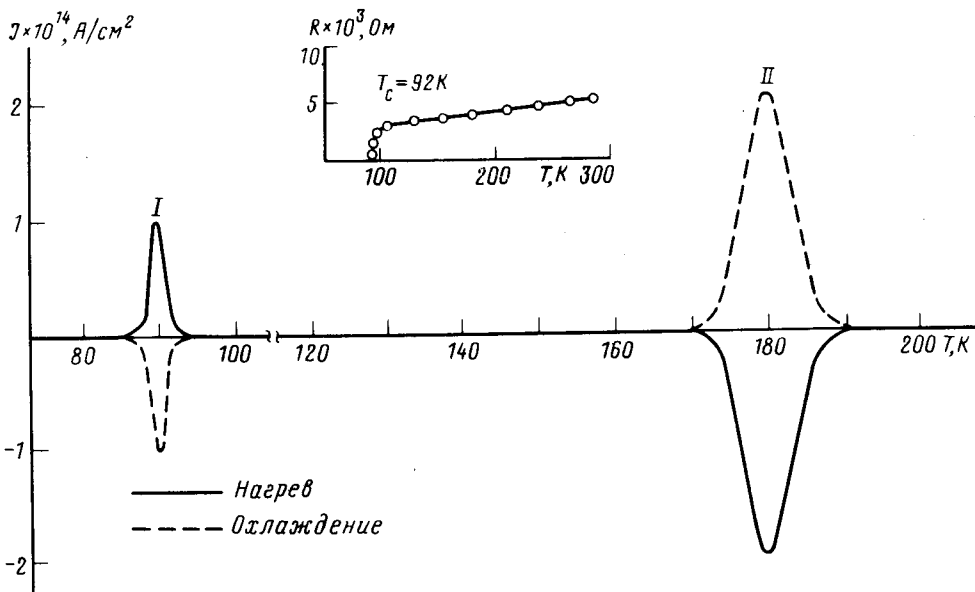


Рис.2. Спектры ТСД образцов ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (на вставке температурная зависимость электросопротивления данных образцов)

указывает на то, что измеряемые токи ТСД нельзя отнести за счет термоэдс, поскольку перемена полярности тока термоэдс обозначала бы смену знака носителей заряда при термоциклировании, чего в случае ВТСП не наблюдается<sup>10</sup>. Пик I имеет ширину  $\Delta T \approx 2\text{ K}$ , соответствующую ширине ВТСП перехода (рис.2, вставка); интегральный заряд пика  $Q = 1,1 \cdot 10^{-13}$  Кл, а энергия активации, рассчитанная по методу Гарлика-Гибсона составляет  $E_I = 0,83 - 0,05$  эВ. Пик II:  $T_{mII} = 180\text{ K}$ ,  $\Delta T = 10\text{ K}$ ,  $Q_{II} = 1 \cdot 10^{-12}$  Кл,  $E_{II} = 1,0 \pm 0,01$  эВ. Этот пик наблюдается также и в случае неполного охлаждения образцов (до  $T = 150\text{ K}$ ), то есть он не связан напрямую с формированием сверхпроводящего состояния. Исходя из полученных данных, пик II можно отнести к пироэлектрическому переходу, наблюдаемому в иттриевых керамиках состава 1-2-3<sup>5,6</sup>.

В случае Bi-керамики (рис.3), знак тока для пика I ( $T = 110\text{ K}$ ) противоположен знаку аналогичного сигнала ТСД для 1-2-3 (рис.2), но имеет почти одинаковую с ним энергию активации  $E_I = 0,85 \pm 0,05$  эВ ( $Q_I = 1,5 \cdot 10^{-13}$  Кл). Средняя ширина пика I в этом случае составляет  $\Delta T = 6\text{ K}$ , что несколько меньше  $\Delta T$ , сверхпроводящего перехода (рис.3, вставка). Однако, в некоторых случаях в интервале 100 - 115 K наблюдается 2 пика (расщепление), что свидетельствует о наличии по меньшей мере двух фаз в образцах 2-2-2-3. К подобному заключению приводит также наличие размытого резистивного перехода (рис.3, вставка). Что касается инверсии знака для Bi-керамики по отношению к 1-2-3, то она может быть обусловлена наличием электронной компоненты носителей на границе зерен в керамиках 2-2-2-3<sup>10</sup> (в отличие от 1-2-3), что в свою очередь может обусловить смену знака сигнала ТСД. Пик II этих керамик аналогичен пику II для 1-2-3, но сдвинут в область

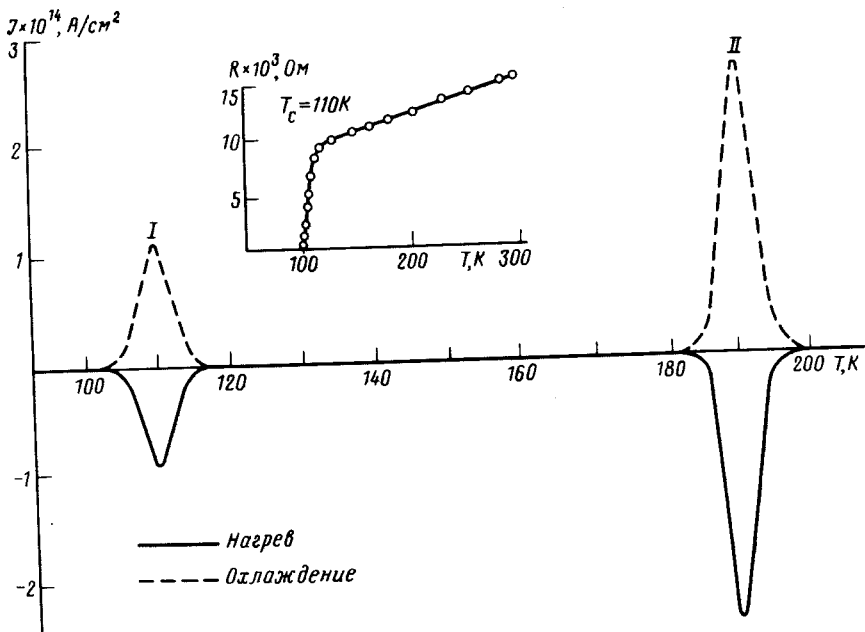


Рис.3. Спектры ТСД образцов ВТСП  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (на вставке температурная зависимость электросопротивления данных образцов)

высоких температур на 10 К ( $T_{mII} = 190$  К,  $\Delta T = 6$  К,  $Q_{II} = 1,2 \cdot 10^{-12}$  Кл,  $E_{II} = 1,5 \pm 0,1$  эВ).

Таким образом, при термоциклировании в температурном интервале 78–250 К в прессованных образцах ВТСП наблюдается генерация токов ТСД. При этом сверхпроводящие резистивные переходы сопровождаются квазисегнетоэлектрическими фазовыми переходами в окрестностях  $T_c$  и поэтому регистрация токов ТСД на контакте ВТСП-диэлектрик может являться новым методом идентификации фазового перехода ВТСП в сверхпроводящее состояние.

Прямая оценка величины поляризации с учетом электросопротивления ВТСП при  $T > 92$  К (1-2-3)  $\tau \sim 10^{-3}$  Ом дает неправдоподобно завышенные значения  $\Delta P \sim 10^2 \div 10^4$  Кл/см<sup>2</sup>. Однако, поскольку контактирование ВТСП с полимерной прокладкой осуществлялось через диэлектризованную поверхность образцов (на которой имеет место деградация, вследствие дефектности и контактирования с воздушной атмосферой), то с учетом большого сопротивления этой несверхпроводящей области  $L$  (при  $L \sim 10 \div 100$  Å,  $\tau \sim 10^4 - 10^5$  Ом) <sup>11</sup> величина спонтанной поляризации на контакте составит  $10^{-6} - 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>, что типично для перовскитоподобных сегнетоэлектриков. Отсюда следует, что регистрируемые токи ТСД отражают процессы протекающие в несверхпроводящих поверхностных участках ВТСП. В то же время сами эти процессы очевидно являются следствием протекающих на границе сверхпроводящих зерен электронных переходов, поскольку токи ТСД не регистрируются на несверхпроводящих образцах ВТСП (отожженных) и на сверхпроводящих образцах с ухудшенной текстурой (термоциклированных). Таким образом, обнаруженные поляризационные эффекты с учетом данных <sup>2-5</sup> могут косвенно отражать

флуктуации электрического заряда <sup>8</sup> возникающие при переходе в режим динамической поляризации областей, лежащих в зоне контакта сверхпроводящей и несверхпроводящей фаз ВТСП. Для детального выяснения механизма наблюдаемых эффектов необходимы дальнейшие исследования.

- 
1. Yang Zhongjin et al., *J. Phys. C* **20**, 843 (1987).
  2. S.D.Conradson and J.D.Raistrick, *Science* **243**, 1340 (1989).
  3. S.K.Kurtz, J.R.Hardy and J.F.Flocken, *Ferroelectrics*, **87**, 29 (1988).
  4. V.Müller, C.Huchò, K.de Groot et al., *Sol. St. Comm.* **77**, 997 (1989).
  5. D.Mihailovic and A.J.Huger, *Sol. St. Comm.* **75**, 319 (1990).
  6. Электреты. Под ред. Г.Сесслера, М.: Мир, 1983.
  7. С.Н.Wu and W.J.Javurek, *J. Phys. and Chem. of Sol.* **51**, 349 (1990).
  8. Ling. Chen et al., *Phys. Stat. Sol (b)* **157**, 411 (1990).
  9. А.Г.Липсон, Д.М.Саков, В.В.Громов, *Письма в ЖТФ* **17**, 53 (1991).
  10. Xia Jiansheng et al., *Sol. St. Comm.* **70**, 129 (1989).
  11. А.Г.Липсон, С.В.Петров и др. *ДАН СССР* **306**, 1406 (1989).