

СПЕКТРЫ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ

Cu И Tl В $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$

П.П.Паршин, М.Г.Землянов, А.В.Иродова,
В.И.Ожогин, Н.С.Толмачева, Л.Д.Шустов

Методом изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов экспериментально получены спектры колебаний атомов меди и таллия в ВТСП соединении со структурой 2212. Проведено их сравнение с данными расчета по модели жестких неэкранированных ионов, удовлетворительное согласие имеет место только для спектра колебаний меди. Определены динамические среднеквадратичные смещения атомов из их положений равновесия. На основе анализа полученных результатов сделан вывод о наличии значительных статических смещений атомов Tl и динамической природе смещений атомов Cu.

Среди высокотемпературных сверхпроводников с наивысшими значениями температуры сверхпроводящего перехода наиболее известны слоистые оксиды на основе таллия и висмута. По некоторым теоретическим оценкам [1], важную роль в формировании сверхпроводящего состояния в этих соединениях может играть ангармонизм колебаний атомов, в пользу которого, казалось бы, свидетельствуют очень большие (почти на порядок больше, чем в других оксидах) атомные смещения [2-8]. Последнее утверждение, очевидно, справедливо только при условии, что смещения эти динамические, т.е. обусловлены колебаниями атомов. Действительно, по данным рентгеновской дифракции на монокристаллах [9], они интерпретированы как динамические. В то же время исследования локальной структуры [10,11] привели к заключению, что смещения в основном статические. Теоретические же расчеты структуры и динамики кристаллической решетки в рамках модели жестких ионов [12] дают одинаково большие величины как статических, так и динамических смещений атомов. Общим для всех до сих пор проводимых в этой области работ является использование при интерпретации экспериментальной информации чересчур конкретных моделей представлений, сильно различающихся у разных авторов. Между тем величины динамических смещений атомов $\langle u^2 \rangle$ могут быть получены непосредственно из парциальных спектров тепловых колебаний $g_i(E)$ [13], с которыми их связывает простое соотношение [14]: $\langle u_i^2 \rangle = \text{const} \int E^{-1} g_i(E) \text{cth}(E/2kT) dE$. Используемый для получения этих спектров метод изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов [13] является исключительно подходящим для системы на основе таллия, в которой практически для всех элементов можно по-

Таблица 1

Характеристики неупругого рассеяния нейтронов для элементов соединения $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (σ_s — сечение рассеяния нейтронов, M — масса атома)

Элемент	σ_s , [15], барн	σ_s/M , барн/а.е.м.	Изотропический контраст
O^{nat}	4.232	0.2645	—
O^{16}	4.232	0.2645	1.111
O^{18}	4.29	0.238	
Ca^{nat}	2.83	0.07	—
Ca^{40}	2.9	0.072	12.0
Ca^{44}	0.25	0.006	
Cu^{nat}	8.03	0.126	—
Cu^{63}	5.2	0.082	2.72
Cu^{65}	14.5	0.223	
Ba^{nat}	3.38	0.025	—
Ba^{137}	6.4	0.047	2.238
Ba^{138}	2.94	0.021	
Tl^{nat}	9.89	0.048	—
Tl^{203}	6.28	0.031	1.774
Tl^{205}	11.4	0.055	

добрать изотопы с существенно различными сечениями σ_s рассеяния нейтронов [15].

В данной работе методом изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов исследованы колебания атомов Tl и Cu в кристаллической решетке соединения $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$.

1. Эксперимент

Три керамических образца с различными изотопными составами, обеспечивающими максимальный изотопический контраст по таллию и меди (который определяется отношением величин σ_s/M для различных изотопов одного и того же элемента; табл. 1): а) Tl^{203} , Cu^{65} ; б) Tl^{203} , Cu^{63} ; в) Tl^{205} , Cu^{63} , и каждый весом 25 г, были синтезированы по твердофазной технологии, описанной в [16]. Чтобы получить возможно более близкие составы по кислороду во всех образцах, их синтез и термообработку проводили в одинаковых условиях. Согласно данным рентгенофазового анализа, все образцы были практически однофазными и имели структуру фазы 2212.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводили при комнатной температуре на спектрометре по времени пролета с источником холодных нейтронов [17]. Спектры рассеянных нейтронов, измеренные под углами 30, 45, 60, 75 и 90°, обрабатывали в некогерентном приближении для получения обобщенных (нейтронно-взвешенных)

спектральных распределений колебаний решетки $G(E)$

$$G(E) = \sum_i g_i(E) \exp(-2W_i)\sigma_i/M_i,$$

где σ_i , M_i , W_i — сечение рассеяния нейтронов, масса и тепловой фактор Дебая-Уоллера для i -го атома, суммирование по всем атомам в элементарной ячейке. Парциальные спектры колебаний атомов $g_i(E)$ восстанавливали методом последовательных приближений из разностей $\Delta G(E)$ спектральных распределений для образцов с различными изотопными составами [18]

$$g_i(E) \sim \exp(2W_i)\Delta G(E),$$

$$W_i \sim \int E^{-1}g_i(E) \operatorname{cth}(E/2kT)dE.$$

2. Результаты и обсуждение

Обобщенные спектры колебаний $G(E)$ для изотопически обогащенных образцов (рис. 1, 2) в целом подобны спектру, ранее полученному на естественной смеси изотопов [16]. Изотопический контраст для колебаний атомов Cu проявляется в области энергий $E < 45$ мэВ (рис. 1), где в силу значительно большего сечения рассеяния нейтронов изотопом Cu^{65} функция $G(E)$ для образца а) идет выше, чем функция $G(E)$ для образца б). Контраст для колебаний тяжелых атомов Tl наблюдается при меньших энергиях, $E < 20$ мэВ (рис. 2). Несмотря на то что вклад атомов Tl в полную функцию $G(E)$ мал вследствие малости величины $\sigma_{\text{Tl}}/M_{\text{Tl}}$ и изотопический контраст для них является наименьшим из всех металлических элементов соединения Tl-2212 (табл. 1), полученное в эксперименте различие между функциями $G(E)$ заметно превышает статистическую ошибку (рис. 2) и достаточно для восстановления парциального спектра колебаний Tl. В этой связи заметим, что вполне реальной становится задача восстановления парциальных спектров колебаний атомов Ba и Ca, которые имеют больший, чем у Tl, изотопический контраст (табл. 1).

Парциальный спектр колебаний атомов Cu (рис. 3) имеет граничную энергию $E_{\text{гр}} = 40$ мэВ, такую же, как в соединениях 123 [13] и 214. Спектральное распределение в целом удовлетворительно описывается в рамках модели жестких неэкранированных ионов [12]: отличие рассчитанного спектра от экспериментально определенного заключается в небольшом сдвиге основных особенностей к малым энергиям и наличии затянутых «хвостов» в области больших и малых энергий (рис. 3). Как можно заключить из расчета парциальных спектров колебаний атомов Cu в различных направлениях [12], особенность вблизи энергии $E = 20$ мэВ связана с колебаниями вдоль нормали к плоскости CuO_2 , тогда как граничная энергия $E_{\text{гр}}$ определяется колебаниями в этой плоскости. В отличие от спектра колебаний меди парциальный спектр колебаний атомов Tl (рис. 4) заметно хуже описывается

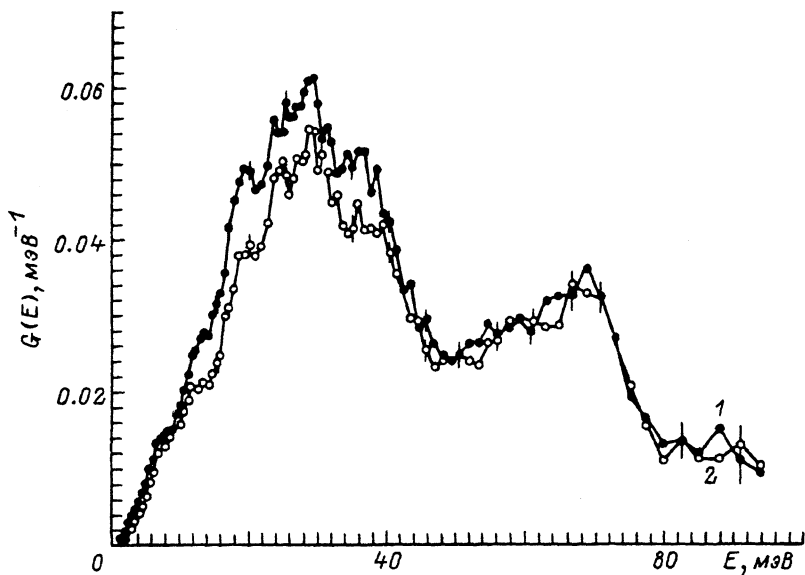


Рис. 1. Функции $G(E)$ для $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$.

1 — образец а (Tl^{203}, Cu^{65}), 2 — образец б (Tl^{203}, Cu^{63}).

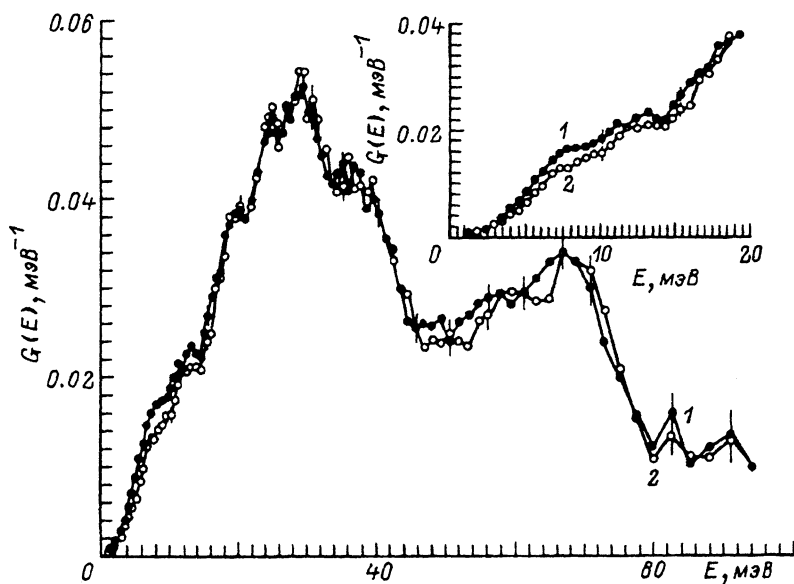


Рис. 2. Функции $G(E)$ для $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$.

1 — образец в (Tl^{205}, Cu^{63}), 2 — образец б (Tl^{203}, Cu^{63}).

Интегральные характеристики спектров колебаний атомов меди и таллия в решетке Tl-2212 при $T = 300$ К

Наст. работа	Tl			Cu		
	$\langle u^2 \rangle$, 10^{-3} \AA^2	$\langle E_{\text{кол}} \rangle$, мэВ	Θ_D , К	$\langle u^2 \rangle$, 10^{-3} \AA^2	$\langle E_{\text{кол}} \rangle$, мэВ	Θ_D , К
[3]	9.7 ± 2.6	26.2 ± 6.5	146 ± 35	8.8 ± 1.7	28.0 ± 4.2	277 ± 46
[4]	32 ± 5			5.0 ± 2.5		
[5]	23 ± 1			5.5 ± 0.8		
[9]	21 ± 1			5 ± 1		
[9]	19.01 ± 0.05			6.68 ± 0.02		

моделью [12]: в расчете существенно завышена плотность состояний на малых энергиях $E < 5$ мэВ и не воспроизводится особенность при $E = 16$ мэВ. Граничная энергия спектра таллия $E_{\text{Гр}} = 18$ мэВ, как можно заключить из [12], определяется колебаниями атомов вдоль нормали к плоскости ТЮ. Величины средних энергий колебаний $\langle E_{\text{кол}} \rangle$ и изотропных динамических смещений $\langle u_{\text{дин}}^2 \rangle$ атомов Cu и Tl, рассчитанные из парциальных спектров (рис. 3,4), приведены в табл. 2. Там же даны эффективные температуры Дебая Θ_D , характеризующие дебаевские распределения, для которых величины $\langle u_{\text{дин}}^2 \rangle$ при $T = 300$ К совпадают с вычисленными по экспериментальным парциальным спектрам.

Полученные в настоящей работе динамические смещения для атомов Tl заметно меньше полных, рассчитанных по данным дифракционных экспериментов [3-5,9] (табл. 2). Отсюда можно заключить, что в смещениях этих атомов преобладает статическая составляющая, что согласуется с [10,11]. Напротив, вывод [11] о большой величине статических смещений атомов Cu (почти на порядок превышающей величины полных смещений, приведенные в табл. 2) не находит своего подтверждения: смещение этих атомов практически полностью можно отнести на счет динамической составляющей (табл. 2).

Как можно заключить из табл. 2, динамические смещения у атомов Tl и Cu довольно велики (они составляют около 4% от расстояний до ближайших соседей), но все же в полтора раза меньше тех, которые приводятся в работах [9,12], где был сделан вывод об ангармонизме колебаний. Не исключено, однако, что уже при таких смещениях колебания атомов нельзя рассматривать как гармонические. Прояснить этот вопрос могли бы исследования температурной зависимости парциальных спектров.

Итак, следующие выводы могут быть сделаны на основе проделанных исследований.

1. Полученный экспериментально парциальный спектр колебаний атомов меди в соединении $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ качественно описывается моделью жестких незранированных ионов. Для спектра колебаний атомов таллия согласия не наблюдается.

2. Результаты настоящей работы в совокупности с данными дифракционных экспериментов позволяют сделать вывод о преимуще-

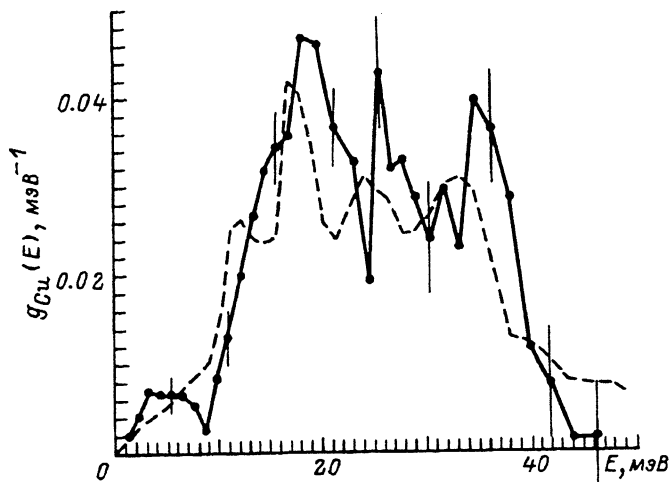


Рис. 3. Парциальный спектр колебаний атомов меди в Tl-2212.

Точки — эксперимент, штриховая линия — расчет [12]. Площадь под графиком равна единице.

ственно статическом характере смещений атомов Tl и динамическом характере смещений атомов Cu.

3. Большие величины динамических смещений атомов Tl и Cu свидетельствуют в пользу предположения об ангармонизме их колебаний.

4. Показана возможность экспериментального определения парциальных спектров колебаний всех металлических атомов, входящих в таллиевые керамики.

Авторы признательны П.И.Солдатову за помощь в обработке результатов, Ю.Ю.Булановскому, В.Я.Васюте, И.Ф.Кокину и А.В.Чумаченко за участие в проведении экспериментов.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проектов 90324, 90208, 90388 и 488 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

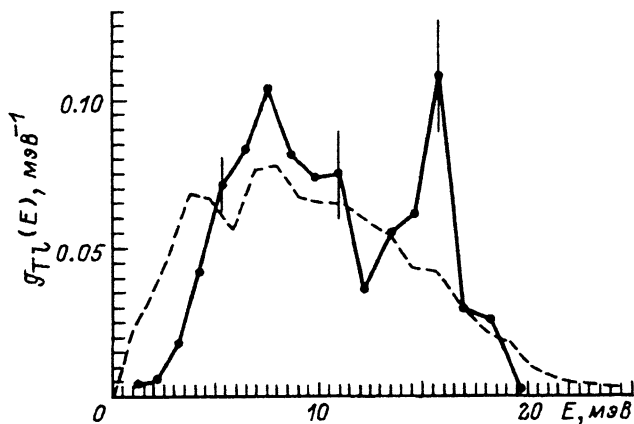


Рис. 4. Парциальный спектр колебаний атомов таллия в Tl-2212.

Обозначения те же, что и на рис. 3.

Список литературы

- [1] Plakida N.M. // *Physica C*. 1989. V. 162-164. P. 1341-1342.
- [2] Cox D.E., Torardi C.C., Subramanian M.A. et al. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 10. P. 6624.
- [3] Zetterer T., Otto H.H., Lugert G., Renk K.F. // *Z. Phys. B-Condensed Matter*. 1988. V. 73. P. 321.
- [4] Hewat A.W., Hewat E.A., Brynstad J. et al. // *Physica C*. 1988. V. 152. P. 438.
- [5] Subramanian M.A., Calabrese J.C., Torardi C.C. et al. // *Nature*. 1988. V. 332. P. 420.
- [6] By Yan Gao, Ruimang Li, Copens P. et al. // *Acta Cryst.* 1989. V. 45. N 2. P. 11.
- [7] Morosin B., Ginley D.S., Verturini E.L. et al. // *Physica C*. 1991. V. 172. N 5-6. P. 413.
- [8] Ogborn D.M., Weller M.T., Lanchester P.C. // *Physica C*. 1992. V. 200. N 1-2. P. 207.
- [9] Sasaki S., Kawagushi K., Nakao M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. V. 31. Pt 2. N 4B. P. L467.
- [10] Dmowski W., Toby B.H., Egami T. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. N 22. P. 2608.
- [11] Toby B.H., Egami T., Jorgensen J.D., Subramanian M.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. N 20. P. 2414.
- [12] Chaplot S.L. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. N 9. P. 4885.
- [13] Паршин П.П., Землянов М.Г., Парфенов О.Е., Чернышев А.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 51. № 7. С. 380.
- [14] Турчин В.Ф. Медленные нейтроны. М.: Госатомиздат, 1968. С. 160-176.
- [15] Varley F. Sears. *Neutron News*. 1992. V. 3. N 3. P. 26.
- [16] Землянов М.Г., Иродова А.В., Крылов И.В., Паршин П.П. и др. // *СФХТ*. 1993. Т. 6. № 3. С. 556.
- [17] Землянов М.Г., Головин А.Е., Миронов С.П. и др. // *ПТЭ*. 1973. № 5. С. 34.
- [18] Паршин П.П., Землянов М.Г., Солдатов П.И. // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 101. № 2. С. 750.

РНЦ «Курчатовский институт»
Москва

Поступило в Редакцию
28 сентября 1993 г.