

СПЕКТРЫ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ МЕДИ В ВТСП-СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА

© П.П.Паршин, М.Г.Землянов, А.В.Иродова,
П.И.Солдатов,* С.Х.Сулейманов*

Российский научный центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, Россия

*Физико-технический институт, 700084 Ташкент, Узбекистан
(Поступила в Редакцию 5 января 1996 г.)

Методом неупругого рассеяния нейтронов с использованием изотопического контраста исследованы спектры колебаний кристаллической решетки висмутовых ВТСП-соединений 2201, 2212 и 2223. Восстановлены парциальные спектры колебаний атомов меди. Показано, что динамическое поведение этих атомов формируется их ближайшим окружением, в основном атомами кислорода в плоскости CuO_2 . Получены интегральные характеристики колебаний атомов меди. Проведено сравнение полученных результатов с данными независимых экспериментов и теоретических расчетов.

Сегодня признано [1], что одним из возможных претендентов на объяснение механизма высокотемпературной сверхпроводимости является электрон-фононное взаимодействие. В связи с этим исследования свойств фононной подсистемы, в том числе колебаний отдельных атомов, в ВТСП и родственных им соединениях представляют несомненный интерес. Этот интерес стимулируется также тем обстоятельством, что многие слоистые ВТСП-купраты демонстрируют необычное поведение динамических свойств с температурой. Так, в соединении Bi-2212 ($T_c = 83 \text{ K}$) методом резонансного поглощения нейтронов на изотопе Cu^{63} обнаружено [2] резкое уменьшение средней энергии колебаний атомов меди в слоях $-\text{CuO}_2-$ вблизи T_c . В монокристалле Bi-2212 ($T_c = 84 \text{ K}$) ультразвуковым методом наблюдалось [3] низкотемпературное смягчение упругой константы, отвечающей за колебания атомов в плоскости $-\text{CuO}_2-$. Для системы Bi-2223 ($T_c = 90 \text{ K}$) методом мессбауэровской спектроскопии [4] получены данные, свидетельствующие о смягчении колебаний атомов в слоях $-\text{CuO}_2-$ при низких температурах. Таким образом, общим результатом этих исследований является утверждение о наличии низкотемпературных аномалий в спектре колебаний атомов меди. В то же время имеются разногласия относительно природы, числа и положения этих аномалий. Не исключено, что неоднозначность интерпретации в данном случае обусловлена методическими трудностями, поскольку информация в этих экспериментах получается либо в виде интегральной по спектру величины [2,4], либо в ограниченной области фазового пространства [3].

Между тем прямая информация о спектре колебаний кристаллической решетки во всем объеме фазового пространства может быть получена в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. А применение метода изотопического контраста [5-7] дает возможность дополнительно определить парциальные спектры колебаний атомов отдельных элементов. В настоящей работе с помощью неупругого рассеяния нейтронов для висмутовых ВТСП-соединений типа 2201, 2212 и 2223 изучены спектры тепловых возбуждений решетки и парциальные спектры колебаний атомов меди.

1. Эксперимент

С целью получения максимального контраста в рассеянии нейтронов для каждого из соединений гомологического ряда 2201, 2212 и 2223 были приготовлены по два образца (весом по 30 g каждый), обогащенных изотопами Cu^{63} ($\sigma_s = 5.2 \text{ barn}$) и Cu^{65} ($\sigma_s = 14.5 \text{ barn}$): а) Cu^{63} — 99.7%, Cu^{65} — 0.3%; б) Cu^{63} — 1%, Cu^{65} — 99%. Синтез образцов проводился из карбонатов CaCO_3 , SrCO_3 и оксидов BiO , PbO , CuO марки ОСЧ по твердофазной методике, температурный режим выдерживался с точностью 1 °С. Для получения наиболее качественных в структурном отношении образцов использовали, согласно [8-11], допирование свинцом. Фазы 2201 и 2212 с составами $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_x$ соответственно были синтезированы по технологии, подробно описанной в [8,9]. Синтез образцов 2223 с составом $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.25}\text{O}_x$ проводился в три этапа. Сначала в соответствии с [10] готовился оксид-предшественник $\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.25}\text{O}_x$. Затем его перемешивали с BiO и PbO и подвергали ступенчатому отжигу (800 °С, 24 h; 830 °С, 24 h; 850 °С, 36 h и 870 °С, 24 h), перетирая образцы через каждые 8-12 h. Наконец, на завершающем этапе для максимально возможного устранения примеси фаз 2201 и 2212 отжиг проводили в узком температурном интервале 860-890 °С в течение 120 h, периодически контролируя фазовый состав с помощью РФА. Все образцы были получены в виде порошков, содержание примесных фаз, согласно РФА, не превышало 5%.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов были выполнены при комнатной температуре на спектрометре холодных нейтронов [12] ($E_0 = 4.4 \text{ meV}$). Спектры по времени пролета, измеренные под пятью углами рассеяния (90, 75, 60, 45 и 30°), после введения поправки на фон алюминиевой кассеты обрабатывались в некогерентном однофононном приближении. В результате для каждого из образцов были получены аналогично [6,7] обобщенные нейтронувзвешенные спектральные распределения колебаний кристаллической решетки $G(E)$ (рис. 1-3)

$$G(E) = \sum_i g_i(E) \exp(-2W_i) \sigma_i / M_i, \quad (1)$$

где σ_i , M_i , W_i , $g_i(E)$ — сечение рассеяния нейтронов, масса, тепловой фактор Лебая-Уоллера и парциальный спектр колебаний для i -го атома (связанный с фоновым спектром решетки соотношением $g(E) = \sum_i g_i(E)$); суммирование ведется по всем атомам в примитивной

ячейке. Нормировка $G(E)$ выполнена в предположении, что факторы Дебая-Уоллера в (1) слабо зависят от энергии и невелики (в этом случае площадь под $G(E)$ совпадает с интегральной рассеивающей способностью элементарной ячейки $\sum \sigma_i/M_i$ в неупругом процессе).

Для восстановления парциальных спектров колебаний атомов меди $g_{Cu}(E)$ было использовано то обстоятельство, что они входят в $G(E)$ с зависящими от σ_{Cu} весовыми множителями, величины которых меняются с изотопическим составом.

2. Результаты и обсуждение

Прежде всего заметим, что для фазы 2212 основные особенности на кривых $G(E)$ (рис. 2) хорошо согласуются с литературными данными, полученными на образцах с естественной смесью изотопов меди [9,13]. В спектрах фазы 2201 эти особенности выражены более отчетливо (рис. 1), тогда как для фазы 2223 они сильно ослаблены (рис. 3), т.е. происходит сглаживание структуры фонового спектра по мере увеличения числа слоев $-CuO_2-$ в элементарной ячейке. Граничная энергия спектрального распределения, соответствующая колебаниям атомов кислорода в слоях $-CuO_2-$ [13], также имеет тенденцию к уменьшению с ростом числа этих слоев, что возможно, связано с перенормировкой колебательных мод за счет электрон-фононного взаимодействия.

Как видно из рис. 1-3, в области энергий $E \leq 40$ meV спектральные распределения $G(E)$ для образцов с изотопом Cu^{65} заметно превышают соответствующие распределения для образцов с Cu^{63} , что естественно отнести за счет изотопического контраста в рассеянии нейтронов на колебаниях атомов меди. Парциальные спектры колебаний атомов

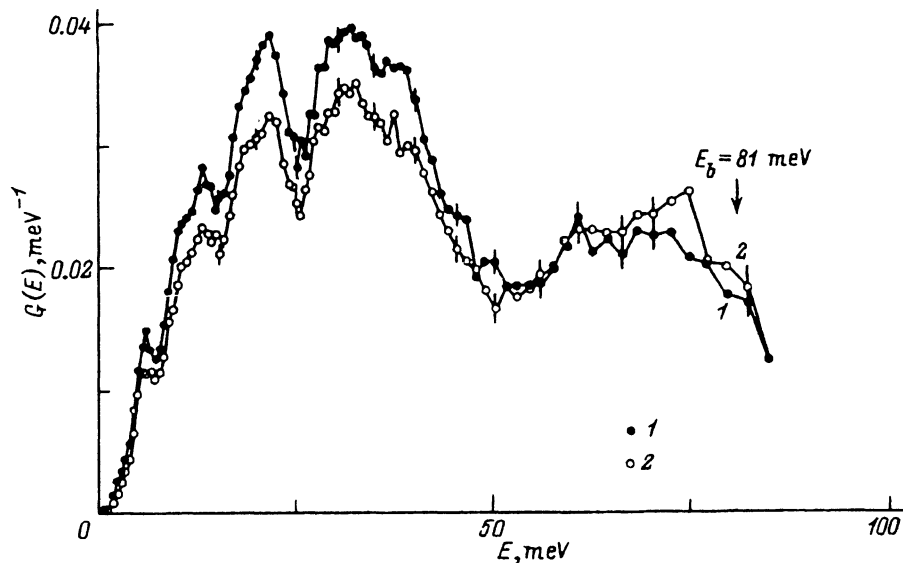


Рис. 1. Обобщенные спектры колебаний соединения 2201.

1 — для образца с Cu^{65} , 2 — для образца с Cu^{63} .

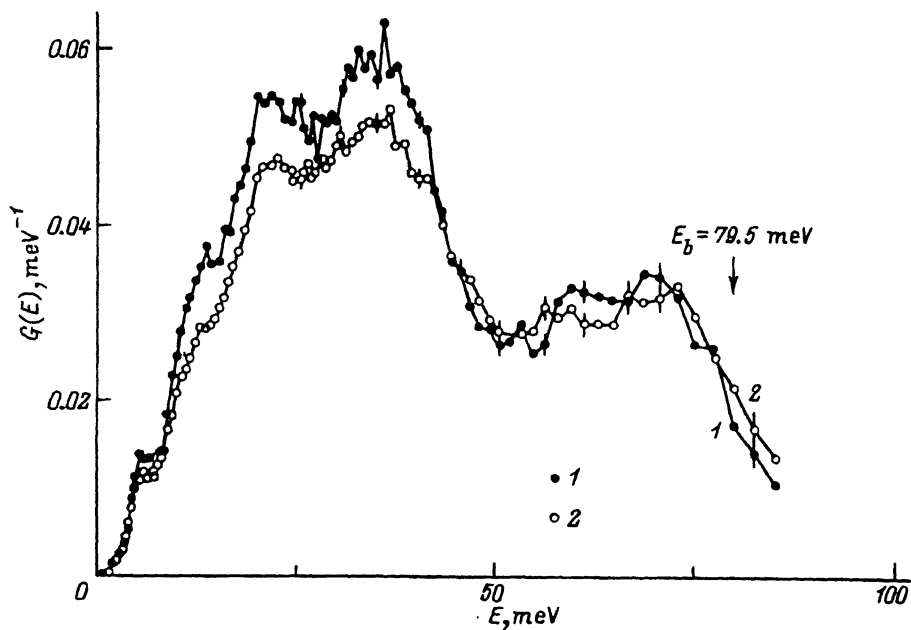


Рис. 2. Обобщенные спектры колебаний соединения 2212.

1 — для образца с Cu^{65} , 2 — для образца с Cu^{63} .

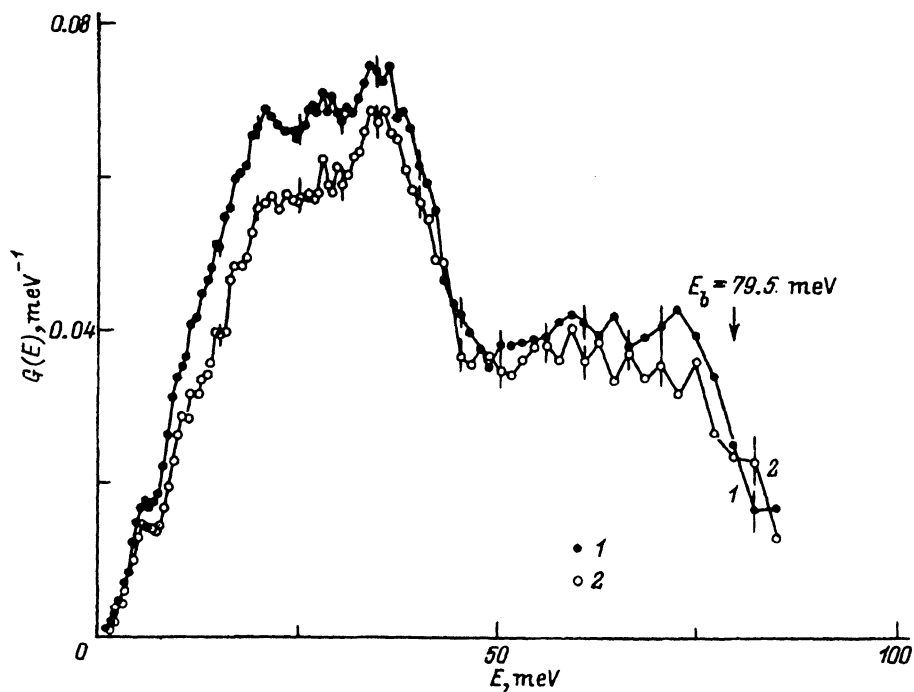


Рис. 3. Обобщенные спектры колебаний соединения 2223.

1 — для образца с Cu^{65} , 2 — для образца с Cu^{63} .

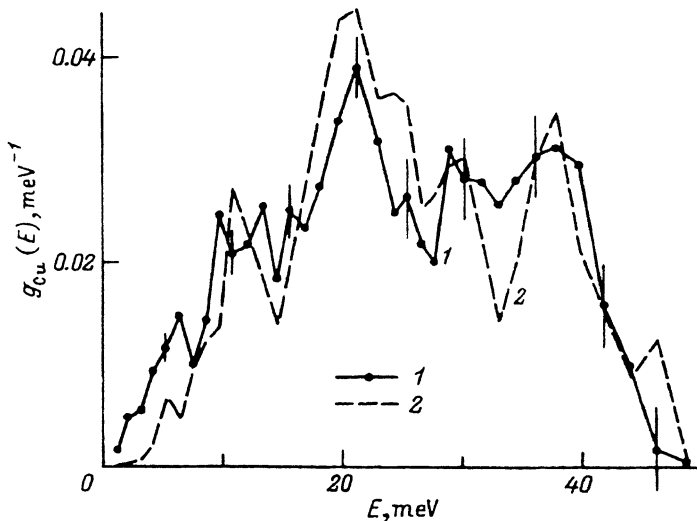


Рис. 4. Парциальный спектр колебаний атомов Cu.

1 — в соединении 2201, 2 — в соединении 214 [7].

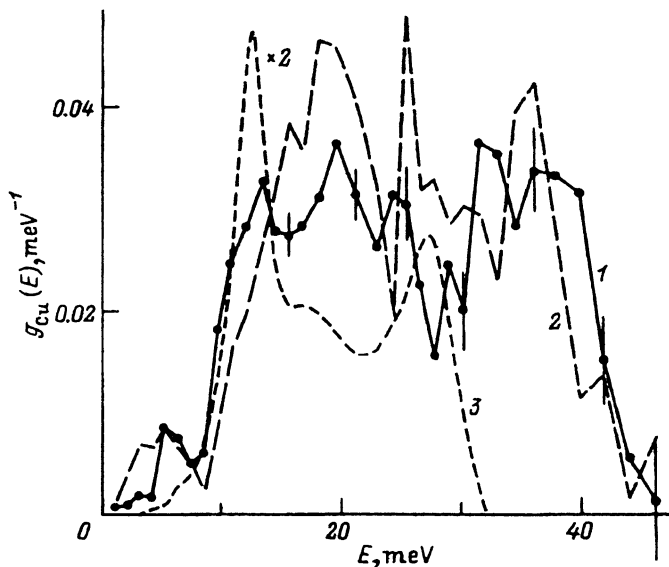


Рис. 5. Парциальный спектр колебаний атомов Cu.

1 — в соединении Bi-2212 (эксперимент), 2 — в соединении Tl-2212 [14], 3 — в соединении Bi-2212 (расчет [13]).

меди были получены как разность этих спектральных распределений (рис. 4–6) (площади под спектрами нормированы на единицу). Заметим, что проведенный в модели Борна-Кармана расчет такого спектра для фазы 2212 [13] существенно отличается от эксперимента (рис. 5).

На основании полученных спектров (рис. 4–6) были определены интегральные характеристики колебаний атомов меди в фазах 2201, 2212

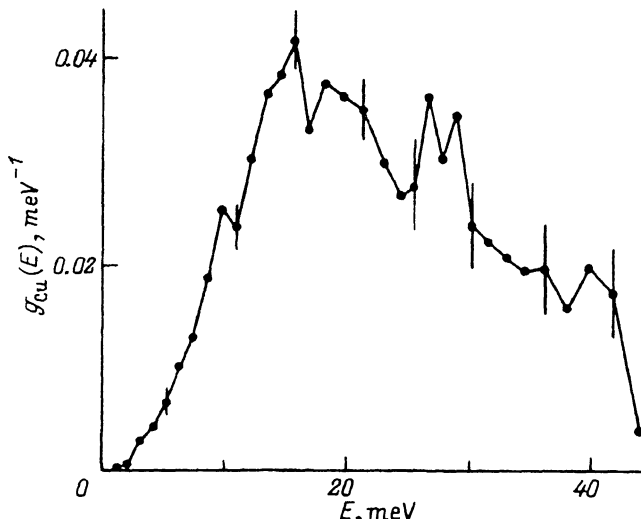


Рис. 6. Парциальный спектр колебаний атомов Cu в соединении 2223.

и 2223: средняя энергия колебаний $\langle E_{\text{vibr}} \rangle$, средний квадрат смещений атомов меди $\langle u^2 \rangle$ и эффективная температура Дебая Θ_D , характеризующая дебаевское распределение, которое при $T = 300$ К дает такое же значение средней энергии колебаний, как и экспериментальный спектр (см. таблицу). Температурная зависимость средней энергии колебаний атомов меди для фазы 2212, рассчитанная в предположении, что спектральное распределение не зависит от температуры (рис. 7), не согласуется с результатами [2], полученными методом резонансного поглощения нейтронов в интервале температур от 5 до 300 К. Не исключено, что расхождение связано со смягчением спектра колебаний вблизи T_c .

Обращает на себя внимание сходство парциального спектра колебаний атомов меди для фазы 2201 с ранее измеренным для La_2CuO_4 [7] (рис. 4): оба имеют практически одни и те же основные особенности, совпадающие как по энергетическому положению, так и (в пределах экспериментальной ошибки) по интенсивности; практически совпадают также их граничные энергии. Аналогичная ситуация имеет место и в отношении фазы 2212 и ее таллиевого аналога [14] (рис. 5). Кроме того, наблюдается, хотя и не столь отчетливое, сходство спектров колебаний атомов меди в фазах 2201 и 2212 между собой (ср. рис. 4 и 5).

Интегральные характеристики колебаний атомов меди (средняя энергия колебаний $\langle E_{\text{vibr}} \rangle$, средняя по спектру энергия $\langle E_{\text{sp}} \rangle$, температура Дебая Θ_D и среднеквадратичное смещение $\langle u^2 \rangle$) в ВТСП-купратах на основе висмута при $T = 300$ К

Соединение	$\langle E_{\text{vibr}} \rangle$, meV	$\langle E_{\text{sp}} \rangle$, meV	Θ_D , К	$\langle u^2 \rangle$, 10^{-3} \AA^2
2201	28.2 ± 3.8	25.9 ± 3.0	405 ± 34	9.1 ± 1.7
2212	28.2 ± 3.5	25.9 ± 2.8	405 ± 32	8.2 ± 1.5
2223	27.8 ± 3.7	23.3 ± 3.0	371 ± 33	8.1 ± 1.6

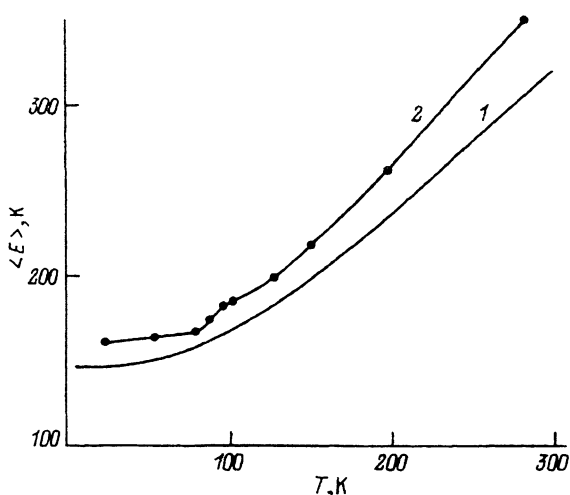


Рис. 7. Температурная зависимость средней энергии колебаний атомов меди в Bi-2212.

1 — расчет по парциальному спектру, 2 — эксперимент.

Что касается спектра для 2223, то в нем имеется принципиальное отличие: плотность состояний сдвинута в область малых энергий, хотя значение граничной энергии сохраняется.

Для интерпретации этих фактов рассмотрим кристаллические структуры фаз 2201, 2212 и 2223 (рис. 8). Во всех трех случаях ближайшее окружение атомов меди практически одинаково [15] и в первом приближении представляет собой квадрат из атомов кислорода в плоскости $-\text{CuO}_2-$ с расстояниями Cu-O около 1.9 \AA . Такая же ситуация имеет место в родственных фазах La_2CuO_4 и Tl-2212. Различия возникают во второй координационной сфере и определяются уже окружением самих плоскостей $-\text{CuO}_2-$. В соединениях 2201 и La_2CuO_4 это

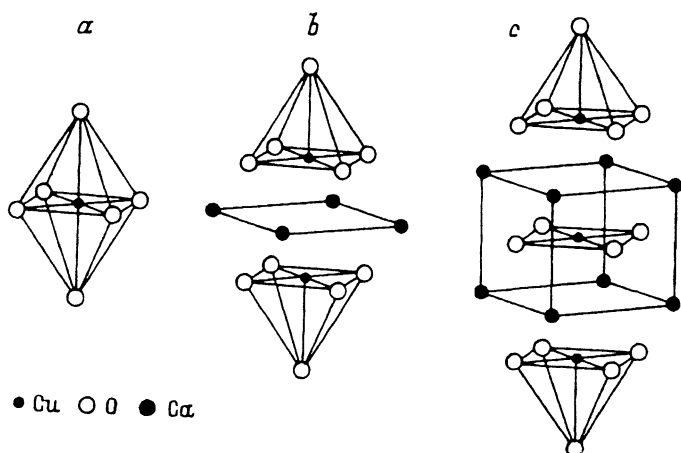


Рис. 8. Структура ближайшего окружения атомов меди.

a — в соединении 2201, b — 2212, c — 2223.

окружение симметрично и для каждого атома меди состоит из двух равноудаленных на расстоянии около 2.5 \AA атомов кислорода, так что в целом, в совокупности с первой координационной сферой, образуется октаэдр (рис. 8,а). В 2212 один из этих атомов кислорода замещен четырьмя атомами кальция, составляющими квадрат (параллельный плоскости $-\text{CuO}_2-$) и расположенными на заметно больших расстояниях (около 3.2 \AA) от атома меди (рис. 8,б). В 2223 две трети атомов меди сохраняют такую же координацию, как в 2212, а одна треть имеет во второй сфере только атомы кальция, образующие квадратную призму (рис. 8,с).

В свете изложенного получает естественное объяснение сходство парциальных спектров для фаз 2201 и La_2CuO_4 (рис. 4), равно как для Bi-2212 и Tl-2212 (рис. 5), с попарно одинаковой координацией атомов меди. Сходство же этих пар спектров между собой указывает на то, что динамическое поведение атомов меди в первую очередь определяется силовым взаимодействием с ближайшими соседями — атомами кислорода, расположение которых одинаково во всех фазах.

Следующее за ближайшим окружением атомов меди (рис. 8), по-видимому, ответственно за постепенную перестройку спектров (рис. 4–6). В спектре фазы 2212 по сравнению с 2201 наблюдается перераспределение плотности состояний в низкоэнергетической области ($E < 25 \text{ meV}$) (рис. 4,5) с тенденцией к смягчению спектра, хотя средняя по спектру энергия пока не изменяется (см. таблицу). Для фазы 2223 это перераспределение становится уже настолько заметным (рис. 6), что проявляется в виде уменьшения средней энергии (см. таблицу). Одновременно по мере продвижения от фазы 2201 к 2223 во второй координационной сфере происходит постепенная замена атомов кислорода на более тяжелые и удаленные от атомов меди атомы кальция (рис. 8). Естественно предположить, что такая замена приводит к ослаблению силовых связей атомов меди и как следствие к смягчению спектра колебаний. Подобный же эффект (смягчение спектра) можно ожидать и за счет экранировки силового межионного взаимодействия свободными носителями заряда [16], если имеет место их перенос от заряженных плоскостей атомов кальция к плоскостям $-\text{CuO}_2-$.

Таким образом, как можно заключить из представленных результатов, динамическое поведение атомов меди в слоях $-\text{CuO}_2-$ определяется главным образом взаимодействием в первых двух координационных сферах.

Авторы признательны О.А. Лавровой и Г.В. Ласковой за помощь при синтезе и аттестации образцов, Ю.Ю. Булашовскому, В.Я. Васюте, И.Ф. Кокину, В.Г. Федорову и А.В. Чумаченко за участие в проведении измерений.

Исследования, представленные в данной статье, стали возможными благодаря поддержке Международного научного фонда и правительства Российской Федерации (грант N JK1100) и выполнены в рамках Государственных программ «Высокотемпературная сверхпроводимость» (проект 93161) и «Нейтронные исследования вещества» (проект 2-12).

Список литературы

- [1] Гинзбург В.Л., Максимов Е.Г. СФХТ **5**, 9, 1543 (1992).
- [2] Mook H.A., Mostoller M., Harvey J.A. et al. Phys. Rev. Lett. **65**, 21, 2712 (1990).
- [3] Jin Wu, Yening Wang, Pingsheng Guo, Huimi Shen. Phys. Rev. **B47**, 3, 2806 (1993).
- [4] Li Yang, Ma Ru-Zhang, Gao Guo-Hui. Chin. Sc. Bull. **38**, 3, 193 (1993).
- [5] Паршин П.П., Землянов М.Г., Грабой И.Э., Кауль А.Р. СФХТ **2**, 7, 29 (1989).
- [6] Паршин П.П., Землянов М.Г., Солдатов П.И. ЖЭТФ **101**, 2, 750 (1992).
- [7] Землянов М.Г., Крылов И.В., Паршин П.П., Солдатов П.И. ЖЭТФ **104**, 1(7), 2538 (1993).
- [8] Горобченко В.Д., Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В. СФХТ **2**, 12, 136 (1989).
- [9] Землянов М.Г., Иродова А.В., Крылов И.В. и др. СФХТ **6**, 3, 556 (1993).
- [10] Горобченко В.Д., Иродова А.В., Жарников М.В. и др. СФХТ **2**, 7, 55 (1989).
- [11] Hirotsu Y., Tomioka O., Yamamoto N. et al. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1783 (1989).
- [12] Землянов М.Г., Головин А.Е., Миронов С.П. и др. ПТЭ **5**, 34 (1973).
- [13] Renker B., Compf F., Evert D. et al. Z. Phys. B: Cond. Matter. **77**, 65 (1989).
- [14] Паршин П.П., Землянов М.Г., Иродова А.В. и др. ФТТ **36**, 4, 1156 (1994).
- [15] Imai K., Nakai I., Kawashima T. et al. Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 9, L1661 (1988).
- [16] Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М. (1965). 382 с.