

УДК 535.375
© 1991

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА
В СИСТЕМЕ $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_y$
И ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ,
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
И КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
В СВЕРХПРОВОДНИКАХ (123)**

*И. Н. Гончарук, М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков,
А. А. Новиков, П. П. Сырников, А. Ш. Тураев*

Для всего класса изоморфных сверхпроводников (123) установлено линейное возрастание T_c при увеличении частоты A_g -колебания, характеризующего протяженность спектра. Эта зависимость распространяется на соединения $RBa_2Cu_3O_7$ (R — редкоземельный элемент), исследованную в данной работе смешанную систему $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_7$ и на $YBa_2Cu_3O_7$ в условиях гидростатического давления. Результаты свидетельствуют о существенной роли фононов в механизме высокотемпературной сверхпроводимости.

Фононы могут играть важную роль в спаривании носителей в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), поэтому анализ особенностей колебательных спектров этих соединений имеет принципиальное значение. Атомы кислорода расположены в различных плоскостях перовскитоподобных сверхпроводников (кристаллическая решетка (123) приведена на рис. 1, а), а их колебания несут достаточно полную информацию об изменениях структуры при различных модификациях состава сверхпроводящих соединений.

Для изучения взаимосвязи трансформации решетки, колебательного спектра и величины T_c была исследована не изучавшаяся ранее смешанная система $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_y$. Образцы синтезировали по керамической технологии с последующим отжигом в кислороде или аргоне. У соединения $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_y$ варьировалась либо концентрация гадолиния ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0) при фиксированном содержании кислорода $y \approx 7$, либо концентрация кислорода ($y \approx 6$ и 7) при фиксированном содержании гадолиния $x=1$. В результате рентгеноструктурных измерений установлена ромбическая симметрия структуры $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_7$.

В настоящей работе исследовали спектры комбинационного рассеяния (СКР) соединений $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_y$, так как в этих спектрах достаточно четко проявляется колебания атомов кислорода. СКР изучали на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR) с Ar-лазером Spectra-Physics, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, мощность излучения на образце $P \leq 30 \text{ мВт}$. СКР $YBa_2Cu_3O_7$ (рис. 1) хорошо совпадают с известными из литературы [1-3]: в спектральной области колебаний атомов кислорода наблюдаются три относительно интенсивные линии $\nu_1 = 336 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 435 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 499 \text{ см}^{-1}$. Колебание ν_1 соответствует противофазным, а ν_2 — синфазным смещениям по оси Z атомов кислорода, расположенных в плоскостях CuO_2 (позиции $O2$ и $O3$ на рис. 1, а). Колебание ν_3 обусловлено смещениями по Z «мостиковых» атомов $O4$, принадлежащих плоскостям BaO . В СКР $GdBa_2Cu_3O_7$ также

присутствуют эти три линии на частотах соответственно 329, 433 и 508 см^{-1} . При промежуточных концентрациях x в СКР $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ наблюдается одномодовое поведение, т. е. каждому колебанию в чистых соединениях ($x=0, 1$) соответствует только одно колебание в смешанных (рис. 1, 2). Одномодовое монотонное изменение частот указывает на хаотичное распределение атомов Y и Gd и отсутствие кластеров в смешанной системе $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

На рис. 2 видно, что и при увеличении содержания кислорода y (переход от $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ к $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), и при замене Y на Gd (при постоянном значении $y \approx 7$) колебания ν_1, ν_2 и ν_3 проявляют различное концентрационное смещение: частоты ν_1 и ν_2 уменьшаются, а ν_3 возрастает. Отметим, что аналогичное поведение частот при увеличении y наблюдалось

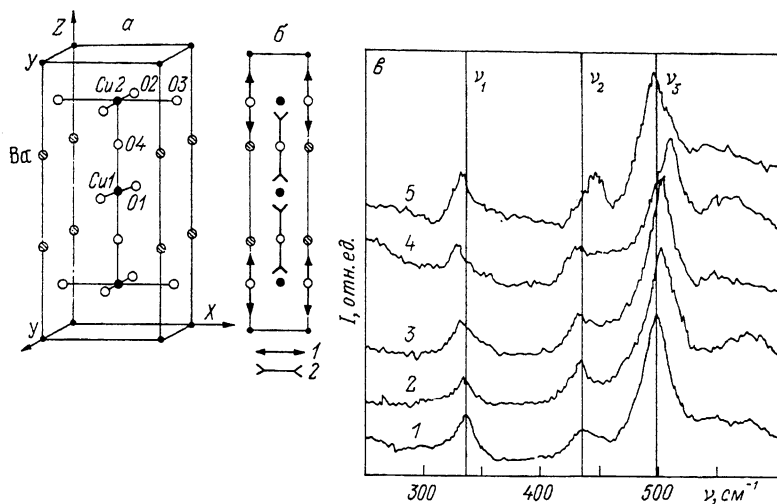


Рис. 1.

a — кристаллическая структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123). b — проекция решетки (123) на плоскость XZ и схема изменения межатомных расстояний при переходе от соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [7]. I — увеличение длины связи, 2 — уменьшение длины связи, δ — СКР соединений $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. 1 — $x=0$, 2 — $x=0.4$, 3 — $x=0.6$, 4 — $x=1$, 5 — $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [4–6]. Такой эффект можно связать с тем, что эти колебания определяются смещениями по Z атомов кислорода, принадлежащих разным плоскостям структуры (123), а ее перестройка имеет своеобразный характер. Назовем перестройку структуры «волнообразной» (подразумевая продольные по оси Z статические смещения атомов относительно исходных положений), в том случае когда при изменении состава одни межатомные расстояния увеличиваются, а другие одновременно уменьшаются. Согласно рентгеноструктурным данным [7], именно такая волнообразная перестройка происходит в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с увеличением содержания кислорода y : межатомное расстояние Cu1—Cu2 уменьшается, а Y—Ba возрастает (рис. 1, б). Аналогично при замене Y на редкоземельные атомы R с большими ионными радиусами возрастает параметр элементарной ячейки c [8] (от 11.67 до 11.70 Å при замене Y на Gd [9]), а длина связи Cu1—O4 , наоборот, уменьшается [4]. Предположим, что частота колебаний возрастает с уменьшением длины связей с соответствующими соседними атомами. Тогда с увеличением содержания кислорода y либо концентрации Gd x частота ν_3 , отвечающая смещениям по Z атомов O4, находящихся в области «сжатия», должна ужесточаться, а частоты ν_1 и ν_2 атомов O2 и O3, расположенных в области «растяжения», должны смягчаться, что и наблюдается экспериментально.

Используя зависимости частот ν_1 и ν_3 от ионного радиуса редкоземельного элемента [10], получаем, что Y и Gd в $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ находятся в зарядовом состоянии +3 и замещение $\text{Y} \Rightarrow \text{Gd}$ является изовалентным.

Критическую температуру соединений $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_7$ определяли по зависимости $\rho(T)$ четырехконтактным методом. У этих образцов переход в СП-состояние полностью завершился ($\rho=0$) при $T_c=92-93$ К, и, следовательно, разупорядоченность в подрешетке Y—Gd не приводит к снижению T_c . Величина T_c в $GdBa_2Cu_3O_7$ выше, чем в $YBa_2Cu_3O_7$ на ≈ 0.5 К. Эта же разность, по данным работы [8], составляет 0.4 К, а по данным [9], — 1.5 К.

Рассмотрим, как при различных изовалентных заменах¹ в структуре (123) меняются величина T_c и значение характеристической частоты, которая, как было показано [11], коррелированно возрастает при переходе от одного класса ВТСП-соединений к другому с большей T_c в последова-

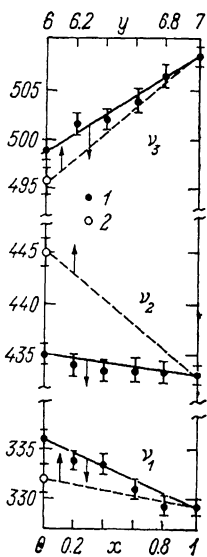


Рис. 2. Концентрационные зависимости частот $\nu_1 - \nu_3$ в $(Y_{1-x}Cd_x)Ba_2Cu_3O_7$ (1) и частоты $CdBa_2Cu_3O_6$ (2).

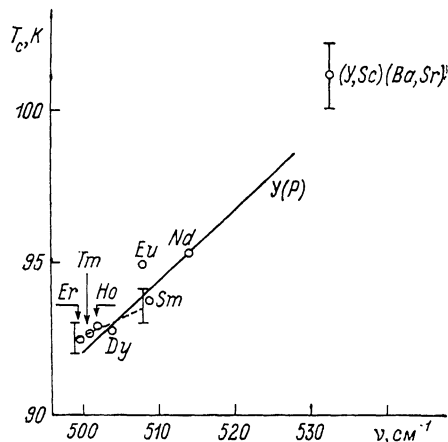


Рис. 3. Зависимость T_c от ν_3 для различных соединений со структурой (123).

Точки — $RBa_2Cu_3O_7$ и $(Y, Sc)(Ba, Sr)_2Cu_3O_7$, штриховая линия — $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_7$, сплошная линия — $YBa_2Cu_3O_7$ в условиях гидростатического давления.

тельности лантановые—иттриевые (123)—таллиевые (висмутовые) системы. Во всех этих системах такая частота соответствует самому высокочастотному A_g -колебанию, характеризующему тем самым протяженность спектра. В классе (123) это колебание ν_3 , поляризованное по оси Z и являющееся связующим между Cu-содержащими плоскостями. На рис. 3 приведены значения T_c в зависимости от частоты ν_3 для различных изоморфных соединений $RBa_2Cu_3O_7$ (величины T_c заимствованы из [8], а ν_3 — из [10]), $(Y, Sc)(Ba, Sr)_2Cu_3O_7$ [11] и $(Y_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_7$. Представлена также зависимость $T_c(\nu_3(P))$ для $YBa_2Cu_3O_7$ в условиях гидростатического давления (для расчета использовали следующие данные: $d\nu_3/dP \approx 0.45$ см⁻¹/кбар [12], $dT_c/dP \approx 0.1$ к/кбар [13]). Видно, что все эти значения хорошо укладываются на одну общую линейную зависимость $T_c(\nu_3)$.

Выделим теперь два случая: во-первых, поведение структуры (123) при гидростатическом давлении и, во-вторых, при изовалентных заменах $Y \Rightarrow R$.

1. В условиях гидростатического давления (линейный рост T_c наблюдается до $P \approx 100$ кбар [13]) происходит уменьшение параметров элементарной ячейки и межатомных расстояний, что приводит к увеличению

¹ При неизоморфном переходе от $YBa_2Cu_3O_6$ к $YBa_2Cu_3O_7$ коррелированное возрастание T_c и ν_3 отмечалось в [6].

колебательных частот. Отметим, что в работе [12] наблюдалось линейное возрастание не только частоты ν_3 , но и ν_2 (колебание атомов кислорода, принадлежащих плоскостям CuO_2) на величину $\approx 17 \text{ см}^{-1}$ при $P \approx 65 \text{ кбар}$.

2. При замещении Y на редкоземельные атомы большего радиуса ситуация противоположная: происходят увеличение всех параметров элементарной ячейки (например, при переходе от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ к $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ это возрастание составляет $\Delta a \approx \Delta b \approx 0.03 \text{ \AA}$, $\Delta c \approx 0.08 \text{ \AA}$ [8]) и волнообразная перестройка структуры, которая проявляется в увеличении ν_3 и уменьшении частот ν_1 и ν_2 колебаний атомов кислорода в тех же CuO_2 -плоскостях.

Подчеркнем, что в обоих случаях независимо от характера трансформации решетки (в том числе в области ответственных за сверхпроводимость плоскостей CuO_2) величина T_c возрастает, причем единственным универсальным параметром оказывается частота ν_3 : наблюдается коррелированное увеличение T_c и этого наиболее высокочастотного колебания симметрии A_g (не только в классе (123), но и во всех сверхпроводниках вообще [11]), что может указывать на непосредственную зависимость T_c от протяженности колебательного спектра и на фононную природу ВТСП.

Авторы благодарят М. Е. Бойко за проведение рентгеноструктурных исследований и А. А. Каплинского и А. Г. Панфилова за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Баженов А. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 4. С. 162—165.
- [2] Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Тимофеев В. Б. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 220—230.
- [3] Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Поллерт Э., Триска А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 13. С. 1235—1238.
- [4] Macfarlane R. M., Rosen H. J., Engler E. M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 284—289.
- [5] Thomsen C., Liu R., Bauer M. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 1. P. 55—58.
- [6] Гончаров А. Ф., Денисов В. Н., Зибов И. П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 8. С. 453—456.
- [7] Молчанов В. Н., Мурадян Л. А., Симонов В. И. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 4. С. 222—226.
- [8] Kistenmacher T. J. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 9. P. 981—985.
- [9] Inaba T., Takano Y., Sekizawa K. // Sol. St. Comm. 1989. V. 70. N 7. P. 725—727.
- [10] Cardona M., Liu R., Thomsen C. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 1. P. 71—75.
- [11] Буш А. А., Дубенко И. С., Лимонов М. Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 5. С. 250—253.
- [12] Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Тимофеев В. Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 10. С. 536—539.
- [13] Берман И. В., Брандт Н. Б., Грабой И. Э. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 12. С. 634—637.

Физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 ноября 1990 г.