

Аномальное уменьшение локального магнитного поля в диапазоне 25—40 К естественно объяснить возникновением слабой неколлинеарности магнитных моментов ионов Nd^{3+} . Полученные результаты позволяют объяснить происхождение аномалий магнитной восприимчивости, которые наблюдались в работе [1]. Найденное значение температуры магнитного перехода хорошо согласуется со значением 112 К, полученным в работе [2].

При температуре 4.6 К магнитное сверхтонкое поле, квадрупольный сдвиг и изомерный сдвиг равны соответственно 219(1) кЭ, $-0.09(3)$ мм/с и 1.97(3) мм/с. Градиент электрического поля в области ядра примесного атома аксиально-симметричен и должен иметь положительный знак. Для ^{119}Sn это соответствует отрицательной константе квадрупольного взаимодействия. В этом случае отрицательный знак квадрупольного сдвига означает, что при низких температурах магнитное сверхтонкое поле и магнитные моменты ионов Nd^{3+} ориентированы вдоль гексагональной кристаллографической оси. Уменьшение магнитного поля в диапазоне 25—40 К соответствует отклонению моментов от этой оси на средний угол около 20° .

Аналогичные измерения, проведенные нами для других соединений R_2In ($R=Sm, Gd-Tm$), показали, что во всех остальных случаях магнитные переходы при температуре Кюри являются непрерывными фазовыми переходами.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Gamari-Seale H., Anagnostopoulos T., Yakinthos J. K. // J. Appl. Phys. 1979, V. 50. N 1. P. 434—437.
[2] Bazela W., Szutula A. // J. Less-Common Met. 1988, V. 138. N 1. P. 123—128.
[3] McAlister S. P. // J. Phys. F. 1984, V. 14. N 5. P. 2167—2175.
[4] Делягин Н. Н., Муджири Г. Т., Нестеров В. И., Рейман С. И. // ЖЭТФ. 1984, Т. 86. № 3. С. 1016—1025; Делягин Н. Н., Крылов В. И., Морева Н. И., Муджири Г. Т., Нестеров В. И., Рейман С. И. // ЖЭТФ. 1985, Т. 88. № 1. С. 300—308.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
НИИЯФ
Москва

Поступило в Редакцию
20 февраля 1989 г.

УДК 535.375

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ВИСМУТОВЫХ КРИСТАЛЛАХ (2112)

С. Дурчок,¹ М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков, М. Неврива,¹
Э. Поллерт,¹ А. Триска¹

В настоящее время известны различные фазы висмутового семейства соединений на основе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП), причем наиболее исследованной является структура $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ (2212). Спектры комбинационного рассеяния (СКР) этих кристаллов приведены в [1, 2]. Целью настоящей работы являлся синтез и исследование другого соединения — $Bi_2Sr_1Ca_1Cu_2O_{7+x}$ (2112), СКР которого ранее не изучались.

¹ Физический институт ЧСАН, г. Прага.

Кристаллы, близкие по химическому составу к идеальной структуре (2112), были получены методом плавления исходных компонент Bi_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 и CuO в соотношении 1 : 1.5 : 1.5 : 2. По данным рентгеновского микроанализа, выполненного на приборе JEOL Superprobe-733, выращенные таким образом кристаллы имели близкую к искомой формулу $\text{Bi}_{2.0 \pm 0.1}\text{Sr}_{1.2 \pm 0.1}\text{Ca}_{1.0 \pm 0.1}\text{Cu}_{1.7 \pm 0.1}\text{O}_{6.9+x}$,² где вариации отражают неоднородность состава в различных точках образца либо от образца к образцу [3].

В результате измерений магнитной восприимчивости и удельного сопротивления было установлено, что кристаллы (2112) обладают фазовым переходом в ВТСП состояние при $T \approx 80$ К (рис. 1).

По предварительным рентгеноструктурным данным, наиболее вероятной является тетрагональная $I4/mmm$ либо ромбическая $Immm$ симметрия кристаллов (2112). Следует отметить, что не выработан однозначный подход и при анализе широко исследованного соединения (2212): например, в [1] СКР (2212) интерпретируются в предположении ромбической симметрии, а в [2] исходя из тетрагональной.

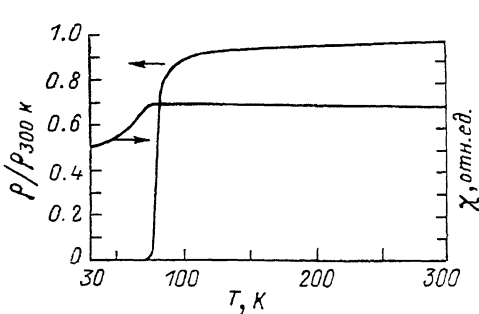


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho/\rho_{300\text{ К}}$ и магнитной восприимчивости χ кристаллов $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.7}\text{O}_{6.9+x}$.

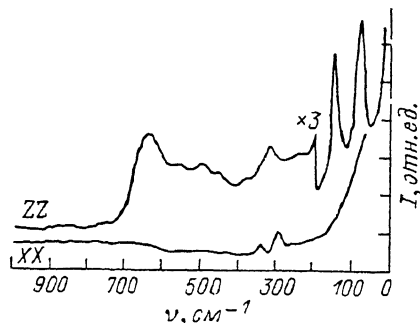


Рис. 2. СКР кристаллов $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.7}\text{O}_{6.9+x}$ в ZZ- и XX-поляризациях при $T=300$ К.

СКР кристаллов (2112) исследовались на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR) с арговым лазером (мощность излучения $\lambda=5145$ Å на образце не превышала 100 мВт) при комнатной температуре в стоковой и антистоксовой областях спектра в поляризованном свете: рассеяние от зеркальной грани (площадь 1—2 мм²), параллельной базисной плоскости кристалла, позволяло определить XX (YY)-компоненту, а от торца кристалла — ZZ-компоненту тензора поляризуемости. Полученные спектры приведены на рис. 2. В ZZ-поляризации, где спектры уверенно регистрировались начиная с 25 см⁻¹, наблюдались линии 77, 142, 323, 464, 500 и ~650 см⁻¹. Можно выделить также очень слабые полосы в области частот ~240, 380 и 570 см⁻¹. В XX-поляризации были обнаружены только две линии — 294 и 342 см⁻¹. Следует отметить, что интенсивность и частотное положение ряда полос несколько менялись в зависимости от исследуемой точки на кристалле: в первую очередь это относится к широкой линии «650» см⁻¹, частота которой варьировалась от 640 до 660 см⁻¹, что связано, вероятно, с неоднородностью состава исследуемых образцов.

При интерпретации СКР кристаллов (2112) необходимо учитывать общие закономерности строения висмутовых ВТСП структур, которые отражаются и на СКР [1, 2]. Известно, что соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (2212) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ (2201) состоят из чередующихся в определенной последовательности плоскостей CuO_2 , BiO , SrO , причем первая структура может быть переведена во вторую «вычитанием» одной плоскости CuO_2 и атомов Ca, образующих единственную бескислородную плоскость [1].

² В дальнейшем эта структура будет обозначаться идеализированной формулой (2112).

Исходя из «плоскостного» строения висмутовых структур, можно предположить, что соединение $\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_{7+x}$ отличается от $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ только отсутствием одной SrO -плоскости, т. е. структура (2112) также содержит CuO_2 -плоскости и «мостиковые» атомы кислорода, характерные как для иттриевых $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123), так и для висмутовых (2212) и (2201) систем. Поэтому в исследованных нами СКР должны наблюдаться «характеристические» частоты трех колебаний [4, 5]: противофазных колебаний атомов кислорода в CuO_2 -плоскостях (единственное колебание симметрии $B_{1g}(XX, -YY)$) и их синфазных колебаний (симметрия $A_g(XX, YY, ZZ)$), а также $A_g(XX, YY, ZZ)$ -колебаний мостиковых атомов O в цепочке $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}(\text{Bi})$ по оси Z . В ромбической иттриевой системе (123) эти колебания имеют частоты соответственно $\sim 335, 435$ и 500 см^{-1} [4-6]. Следует также отметить, что для любых ромбических кристаллов в поляризации ZZ активны лишь A_g -колебания, а B_{1g} -колебания проявляются только в базисных компонентах. Поэтому, учитывая поляризационные свойства и близость частот в СКР (2112) и (123), на рис. 2 можно выделить три линии, соответствующие описанным колебаниям. С противофазными колебаниями атомов O в CuO_2 -плоскостях следует связать одну из двух линий, наблюдавшихся в поляризации XX , предположительно — более интенсивную, т. е. 294 см^{-1} . Линия 464 см^{-1} в поляризации ZZ обусловлена синфазными колебаниями этих же атомов, а валентным колебаниям мостиковых атомов O по оси Z соответствует линия 500 см^{-1} . Одна из двух оставшихся интенсивных высокочастотных линий в поляризации ZZ (323 или 650 см^{-1}) отвечает колебаниям по оси Z атомов O , расположенных в BiO -плоскостях.

Обсудим низкочастотную область СКР кристаллов (2112). Две наблюдавшиеся в ZZ -поляризации интенсивные линии 77 и 142 см^{-1} можно связать с колебаниями тяжелых атомов по оси Z . В работе [1], где СКР кристаллов (2212) были получены только начиная со 100 см^{-1} , наблюдалась одна интенсивная низкочастотная линия 122 см^{-1} , которая связывалась с колебаниями атомов Bi . В этой же работе было показано, что в структуре (2212) атомы Ca , расположенные в высокосимметричных позициях ($2/m$), не дают вклада в СКР 1-го порядка (так же как и атомы иттрия в (123)). Может оказаться, что в кристаллах (2112), где на одну формульную единицу приходится по одному атому Ca и Sr , атомы Sr попадают в аналогичную высокосимметричную позицию. Тогда с линиями 77 и 142 см^{-1} следует связать колебания по оси Z атомов Bi (атомный вес 209) и Cu (атомный вес 63.5) соответственно. Однако при такой интерпретации трудно объяснить большую интенсивность низкочастотных линий, которая не характерна для внутриячейных оптических колебаний оксидных ВТСП соединений.

Возможны и другие подходы в интерпретации линий 77 и 142 см^{-1} , не связанные с колебаниями отдельных атомов, но учитывающие специфику слоевого строения, а также дефектность структуры, характерную для большинства ВТСП кристаллов. В [2], где в СКР (2212) также наблюдались низкочастотные интенсивные линии $64, 98$ и 129 см^{-1} , было высказано предположение, что они могут быть обусловлены межслоевыми колебаниями. Можно рассмотреть и другие механизмы (В. С. Вихнин, частное сообщение). Принимая во внимание плоскостное строение исследуемых объектов, линии 77 и 142 см^{-1} можно связать с изгибными колебаниями [7], наблюдавшимися в двухмерных структурах. С другой стороны, низкочастотные моды могут быть связаны с агармоническими колебаниями кислорода в двухъямном потенциале (O^{2-} — пустой узел), с квазилокальными колебаниями (в том числе гантельного типа) дырочных пар $\text{O}^0, \text{O}^- - \text{O}^-, \text{O}^- - \text{Cu}^{3+}$. Разделить вклад механизмов, связанных с изгибными и локальными колебаниями, представляется возможным при исследовании температурной зависимости спин-решеточной релаксации. Окончательную интерпретацию этих низкочастотных линий, как и некоторых других линий в СКР (2112), которые, в частности, могут быть ин-

дуцированы флуктуациями состава или различными дефектами, еще предстоит выяснить.

Авторы выражают благодарность А. А. Каплянскому, В. Ю. Мирвицкому и А. Г. Панфилову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Cardona M., Thomsen C. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 12. P. 1225—1230.
- [2] Farrow L. A., Greene L. H. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 752—753.
- [3] Durčok S., Nevřiva M., Matějková L., Hejtmánek J., Vašek P., Šimečková M., Pollert E., Triska A. // Czech. J. Phys. B. 1989. in press.
- [4] Баженов А. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Осипьян Ю. А., Тимофеев В. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 3. С. 162—165.
- [5] Liu R., Thomsen C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7971—7974.
- [6] Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Поллерт Э., Триска А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 13. С. 1235—1238.
- [7] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22, № 2. С. 471—478.

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

Поступило в Редакцию
20 февраля 1989 г.

УДК 537.312.62

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

О ЗАВИСИМОСТИ $T_c(x)$ ДЛЯ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

1. Недавно [1, 2] было экспериментально установлено, что максимум $T_c(x)$, наблюдаемый у $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ при $x=0.15\div 0.20$, нельзя объяснить увеличением концентрации вакансий кислорода δ при легировании, как считалось раньше. У кристаллов, синтезированных под высоким давлением кислорода и имеющих $\delta=0$, T_c , максимальная при $x=0.2$, быстро уменьшается при дальнейшем увеличении x и достигает нуля при $x=0.32$ [1, 2]. В то же время у другого хорошо изученного купратного сверхпроводника (СП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ T_c монотонно растет при увеличении степени окисления меди [3] и достигает максимума при $\delta=0$, т. е. когда формально среднее состояние окисления меди (Cu^{2+} , $^{3+}$) такое, при котором у $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ T_c снижается до нуля. Парадоксально, что концентрация носителей тока и электропроводность у $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ продолжают увеличиваться с ростом x и после того, как T_c достигает нуля. Настоящая заметка посвящена обсуждению этого вопроса.

2. Можно считать экспериментально доказанным, что за СП купратов ответственны слои CuO_2 , в которых спины ионов Cu^{2+} связаны сильным антиферромагнитным (АФ) взаимодействием ($J_{ij}\simeq 1000$ см⁻¹) [4]. В направлении, перпендикулярном слоям, имеется более слабое АФ-взаимодействие, которое приводит к трехмерному (3D) антиферромагнетизму с $T_N\simeq 500$ К [5] у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $T_N\simeq 240$ К у La_2CuO_4 [4]. При введении в слои CuO_2 носителей тока (дырок Cu^{3+}) 3D АФ-порядок у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и La_2CuO_4 исчезает, но остаются сильные двумерные АФ-флуктуации в слоях CuO_2 [6].

Отметим важное различие между структурами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и La_2CuO_4 . В структуре 1—2—3 парамагнитные ионы Cu^{3+} , находящиеся в разных слоях CuO_2 , через ионы кислорода из слоев BaO образуют цепочки, параллельные оси C , по которым может распространяться зависящая от спина деформация электронного облака, что и приводит к 3D антиферро-