

## Колебания атомов меди в $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$

© П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.С. Иванов, Л.Д. Шустов, Г. Шобер\*

Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

\* Institute Laue-Langevin,

BP 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

E-mail: zeml@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 1998 г.)

Методом изотопического контраста при неупругом рассеянии нейтронов исследован спектр колебаний атомов меди в купрате  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ . Показано, что энергетические положения особенностей спектра колебаний меди в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  и в  $\text{CuO}$  (также имеющем плоскостную координацию кислорода вокруг меди) совпадают. Сделан вывод, что динамическое поведение атомов меди формируется в основном взаимодействием только с ближайшими атомами кислорода.

К настоящему времени признано, что наличие проводящих плоскостей  $\text{CuO}_2$  (общего структурного элемента для всех высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) купратов) является важным условием для реализации высокотемпературной сверхпроводимости. И каким бы ни был механизм притяжения носителей заряда, обеспечивающий переход в сверхпроводящее состояние при "высоких температурах", ясно, что роль фононов в любом случае необходимо учитывать, а особенно влияние колебаний атомов меди и кислорода, составляющих проводящие купратные плоскости. В связи с этим понятен интерес к исследованию колебаний именно этих атомов.

Метод изотопического контраста при неупругом рассеянии нейтронов [1,2], основанный на различии сечений рассеяния для химически эквивалентных изотопов одного и того же элемента, в ряде случаев открывает возможность для экспериментального восстановления парциальных спектров колебаний атомов того или иного сорта. К сожалению, различие сечений для изотопов кислорода [3] настолько мало, что на сегодняшнем экспериментальном уровне нет возможности определить парциальный спектр колебаний, именно поэтому возможности получения экспериментальной информации ограничены атомами меди и некоторых других металлов.

В экспериментах по исследованию спектров колебаний атомов меди в ВТСП купратах с дырочной проводимостью и родственных соединениях ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ) [2,4–6] было показано, что динамическое поведение атомов меди формируется преимущественно взаимодействием в первых двух координационных сферах. Следовательно, в этих соединениях основными для меди являются взаимодействия с ближайшими (в плоскости  $\text{CuO}_2$ ) атомами кислорода (рис. 1) и с апикальным кислородом (атомами в вершинах кислородных октаэдров или тетраэдров, окружающих медь).

В отличие от упомянутых ВТСП купратов в соединениях с электронной проводимостью  $(\text{R}/\text{Ce})_2\text{CuO}_4$  (так называемые  $T'$ -фазы,  $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$  [7]) вторая координационная сфера вокруг атомов меди не содержит апикального кислорода (рис. 1) и чисто квадратная

координация кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$  является отличительной особенностью структуры этих соединений. Взаимная координация атомов меди и кислорода (первая координационная сфера) в этом случае близка к той, которая реализуется в бинарном оксиде  $\text{CuO}$ , с тем только различием, что в  $\text{CuO}$  (моноклинная решетка) окружение меди имеет ромбическую, а не квадратную координацию [8]. Из данных оптической спектроскопии и расчета по силовой модели центральных сил [9] следует, что в соединениях со структурой  $T'$ -фазы  $\text{R}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$ ) имеет место отличное от других ВТСП купратов силовое взаимодействие атомов меди, когда наиболее сильная связь реализуется не с ближайшими атомами кислорода, а с атомами редкоземельного металла (РЗМ). На основании расчетов авторы [9] делают вывод, что в  $T'$ -фазах наличие апикального кислорода приводит к сильному экранированию взаимодействия меди с атомами РЗМ. В то же время расчет по оболочечной модели, хорошо описывающий кривые дисперсии для фононов в  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [10], дает максимальное значение для

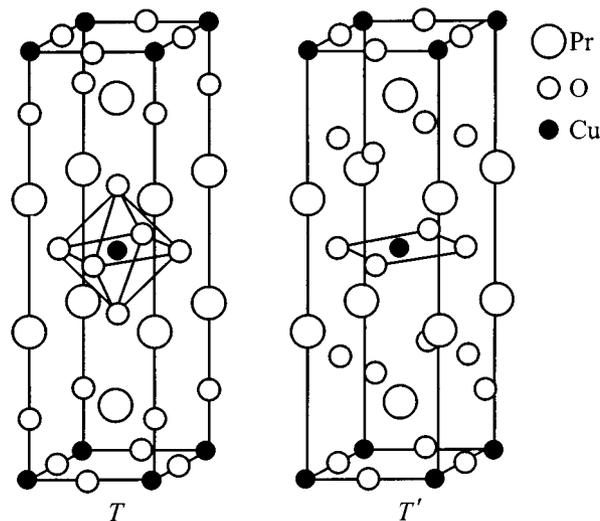


Рис. 1. Элементарные ячейки  $T$ -фазы (типичный представитель  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) и  $T'$ -фазы (типичный представитель  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ).

силовой постоянной, ответственной за взаимодействие меди с кислородом, при этом взаимодействие меди с РЗМ вообще не учитывается. По-видимому, ответ на вопрос о роли взаимодействия медь–кислород в формировании динамики атомов меди может дать прямой эксперимент по измерению спектра колебаний.

Для экспериментального исследования спектра колебаний атомов меди в специфической квадратной координации была выбрана система  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , которая имеет наименьшее сечение поглощения нейтронов.

## 1. Эксперимент

Как известно [11], информацию о спектре колебаний кристаллической решетки можно извлечь из данных по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на поликристаллическом образце. При этом, если исследуемое вещество одноатомно и его ядра рассеивают нейтроны некогерентно (например, ванадий), то возможно прямое восстановление фононного спектра. Для многоатомного некогерентного рассеивающего вещества возможно восстановление обобщенного (нейтронно-взвешенного) спектра колебаний кристаллической решетки  $G(E)$ .

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

$$g(E) = \sum c_i g_i(E), \quad (2)$$

$$W_i \sim \int E^{-1} g_i(E) \text{cth}(E/2kT) dE. \quad (3)$$

Здесь  $c_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $M_i$ ,  $W_i$  и  $g_i(E)$  — атомная концентрация, сечение некогерентного рассеяния нейтронов, атомная масса, тепловой фактор Дебая–Уоллера и парциальный спектр колебаний атомов  $i$ -го сорта соответственно, а  $g(E)$  — спектральное распределение колебаний кристаллической решетки (фононный спектр). Суммирование в (1) и (2) проводится по всем атомам разного сорта в элементарной ячейке или в формульной единице.

В случае вещества, состоящего из атомов, ядра которых имеют заметную величину когерентного рассеяния (такowymi являются все ВТСП купраты), функцию  $G(E)$ , в которой в качестве  $\sigma_i$  фигурирует уже полное сечение рассеяния нейтронов атомом  $i$ -го сорта, можно получить из спектров неупруго рассеянных нейтронов на поликристаллическом образце только при усреднении данных по большому объему фазового пространства [12] (некогерентное приближение). При этом чем больше фазовый объем  $V$ , охватываемый в эксперименте по сравнению с объемом зоны Бриллюэна  $V_{\text{ЗВ}}$ , тем лучше усреднение и тем ближе измеренный спектр к  $G(E)$ .

Наличие в (1) множителя  $\sigma_i/M_i$  открывает возможность экспериментального выделения парциальных спектров колебаний атомов определенного сорта. Именно на этом и основан метод изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов.

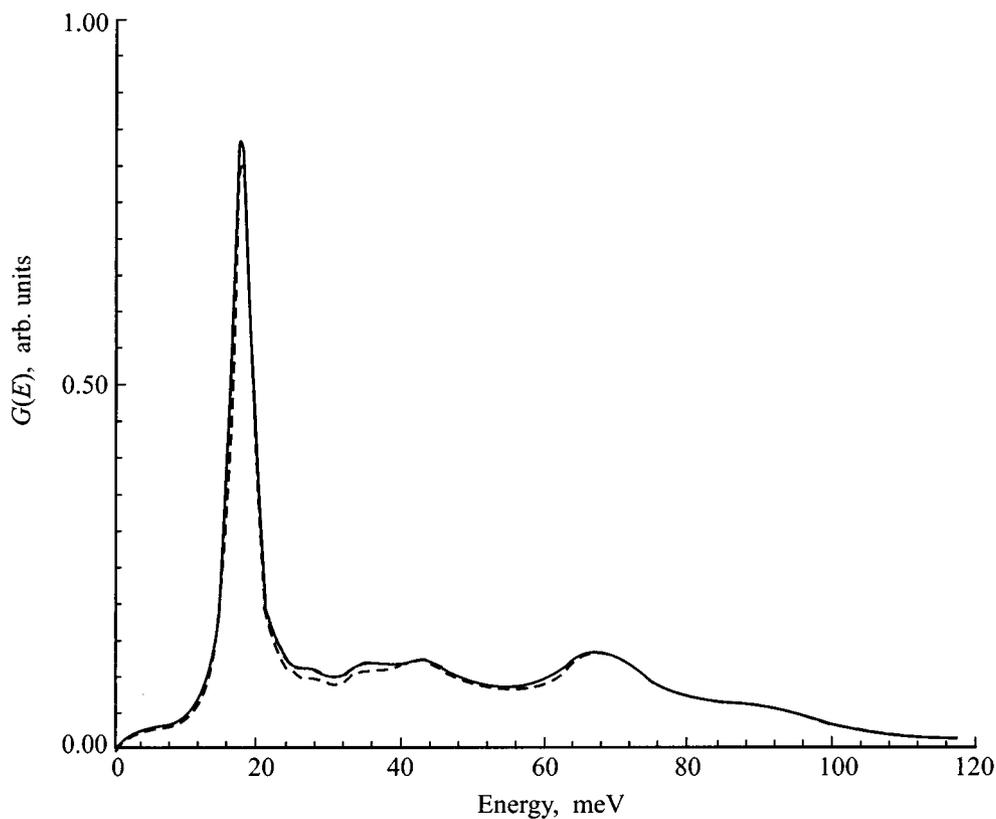
Рассмотрим ситуацию на примере атомов меди [13], которая имеет два стабильных изотопа:  $\text{Cu}^{63}$  ( $\sigma = 5.2$  barn) и  $\text{Cu}^{65}$  ( $\sigma = 14.5$  barn) с сильно различающимися сечениями. Поскольку различие атомных масс изотопов меди составляет  $\sim 3\%$ , то можно пренебречь изменением парциального спектра колебаний и, следовательно, теплового фактора при переходе от одного изотопа к другому. В этом случае парциальный спектр колебаний атомов меди  $g_{\text{Cu}}(E)$  пропорционален разности нейтронно-взвешенных спектров колебаний  $\Delta G(E)$ , измеренных на двух образцах, обогащенных  $\text{Cu}^{65}$  и  $\text{Cu}^{63}$  соответственно

$$g_{\text{Cu}}(E) \sim \Delta G(E) \exp(2W_{\text{Cu}}). \quad (4)$$

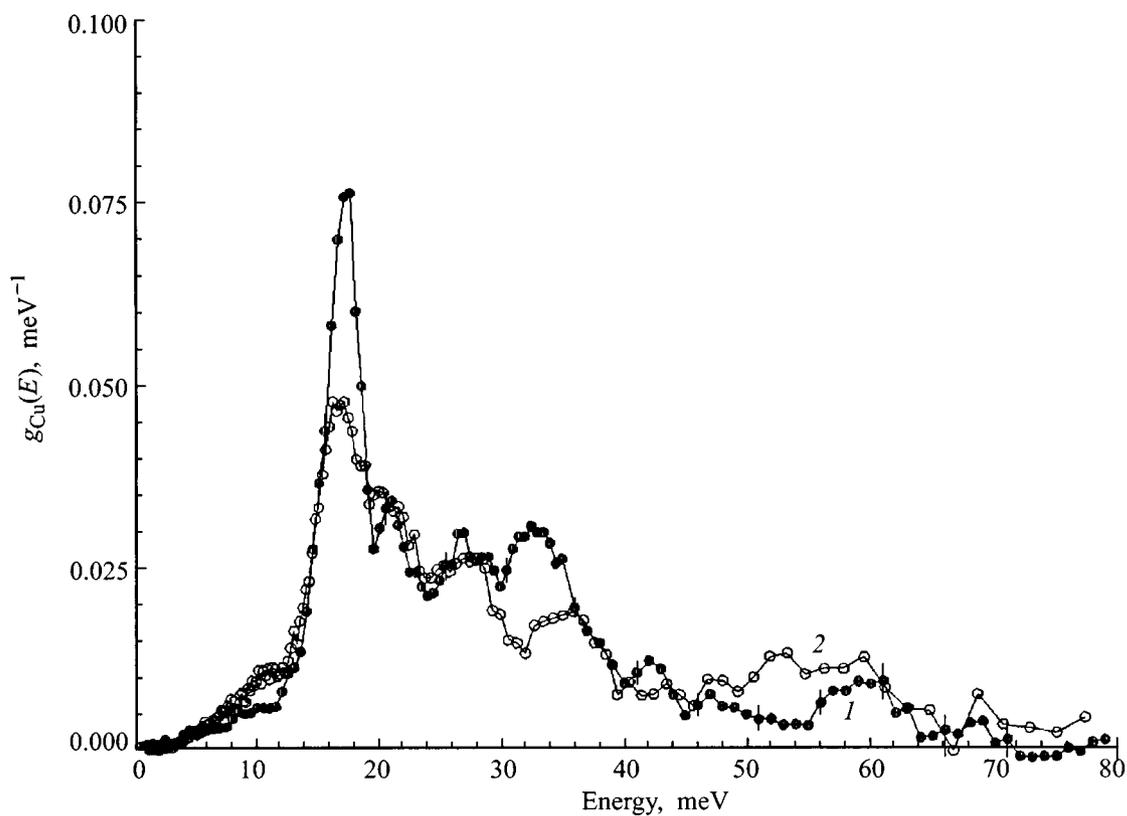
Поскольку  $W_{\text{Cu}}$  есть интегральная величина от  $g_{\text{Cu}}(E)$ , совместное, методом последовательных приближений решение уравнений (3) и (4) позволяет экспериментально восстановить как парциальный спектр колебаний, так и тепловой фактор для атомов меди.

С экспериментальной точки зрения при исследовании купратов, содержащих в своем составе атомы РЗМ, возникает дополнительная (кроме относительно высокого сечения поглощения нейтронов  $\sigma_a = 11.5$  barn для Pr) трудность, связанная с сильным магнитным рассеянием на ионах РЗМ. В дважды дифференциальном сечении неупругого рассеяния нейтронов на  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  имеется интенсивная линия на энергии  $E \sim 18$  meV, отвечающая переходу между уровнями иона  $\text{Pr}^{3+}$ , расщепленными кристаллическим полем [14,15]. Интенсивность этой линии, которая по энергетическому положению попадает в полосу наибольшей плотности колебаний атомов меди (0–40 meV), сравнима с интенсивностью упруго рассеянных нейтронов и значительно превышает интенсивность рассеяния на фонах. В этих условиях, по данным неупругого рассеяния нейтронов, невозможно восстановить нейтронно-взвешенный спектр колебаний кристаллической решетки. Однако восстановление парциального спектра колебаний атомов меди возможно, поскольку он определяется как разность спектров, измеренных для двух образцов с различным изотопным составом, а эффект кристаллического поля на ионе РЗМ не зависит от изотопа меди. Очевидно, что получение достоверных данных в этом случае требует особенно высокой статистической точности измерения экспериментальных спектров.

С целью получения максимально возможного контраста при рассеянии нейтронов на колебаниях атомов меди в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  были синтезированы два образца, обогащенных изотопами  $\text{Cu}^{65}$  (99%) и  $\text{Cu}^{63}$  (99.7%), соответственно весом 15 g каждый. Синтез и термообработка образцов проводились в одинаковых условиях (чтобы избежать различия в составе по кислороду). Методом рентгено-фазового анализа установлено, что образцы однофазны и параметры решетки тетрагональной  $T'$ -фазы ( $a = 3.95$  Å,  $c = 12.21$  Å) согласуются с литературными данными [16].



**Рис. 2.** Нейтронно-взвешенные спектры колебаний для  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  с различными изотопами меди: сплошная линия —  $\text{Cu}^{65}$ , штриховая —  $\text{Cu}^{63}$ .



**Рис. 3.** Парциальные спектры колебаний атомов меди: 1 — в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , 2 — в  $\text{CuO}$  [13].

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов были проведены при комнатной температуре на спектрометре нейтронов прямой геометрии по времени пролета IN6, установленном на высокопоточном реакторе ИЛЛ (Гренобль, Франция). Энергия падающих на образец нейтронов составляла 3.12 meV, а регистрация спектров неупруго-рассеянных нейтронов проводилась в интервале углов рассеяния 11–113°.

Оценка показывает, что поскольку для  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$   $V_{\text{ЗВ}} = 2.6 \text{ \AA}^{-3}$ , а объем фазового пространства, по которому проводится усреднение в экспериментах на IN6,  $V = 35.8 \text{ \AA}^{-3}$  для упруго-рассеянных нейтронов и  $V = 831 \text{ \AA}^{-3}$  для нейтронов с энергией 85 meV (в районе границы спектра колебаний), некогерентное приближение достаточно хорошо "работает" во всей полосе спектра, хотя область низких энергий восстанавливается менее точно, чем область высоких.

В результате обработки в однофонном некогерентном приближении, с учетом сделанных выше оговорок, непосредственно из экспериментальных данных для каждого из образцов получены нейтронно-взвешенные спектры колебаний  $G(E)$ , искаженные, как уже упоминалось, вкладом магнитного рассеяния (рис. 2).

## 2. Обсуждение результатов

Изотопический контраст на колебаниях атомов меди, который проявляется как различие спектров для образцов с изотопами  $\text{Cu}^{65}$  и  $\text{Cu}^{63}$  (рис. 2), составляет величину 2–5% от полного спектра, что заметно превышает статистическую погрешность эксперимента. Парциальный спектр колебаний атомов меди (рис. 3) получен как разность спектров образцов с различным изотопным составом и для удобства сравнения нормирован на единицу.

Как уже упоминалось, координация атомов меди в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  близка к ее координации в бинарном оксиде  $\text{CuO}$ , близки и расстояния  $\text{Cu-O}$ . Из представленных на рис. 3 данных видно, что граничные энергии и энергетические положения всех основных особенностей спектров колебаний атомов меди в этих соединениях практически совпадают, а различия в интенсивности этих особенностей, по-видимому, можно объяснить не вполне квадратной координацией кислорода вокруг меди в случае  $\text{CuO}$ . Сходство спектров на рис. 3 позволяет заключить, что спектр колебаний атомов меди в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , как и в  $\text{CuO}$ , формируется в основном силовым взаимодействием с ближайшими атомами кислорода и, по-видимому, слабо зависит от более дальнего соседства, в том числе и от взаимодействия с атомами РЗМ. Этот вывод согласуется с расчетами [10], в то время как выводы, сделанные в [9] на основе данных оптической спектроскопии о преобладании взаимодействия меди с атомами РЗМ, не подтверждаются нашими экспериментами.

Интегральные характеристики колебаний атомов меди в решетке  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$

Соединение	$\langle u^2 \rangle$	$\langle E \rangle$	$\langle B \rangle$
$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$	$5.38 \pm 0.16$	$2.87 \pm 0.6$	$2.54 \pm 0.18$ 0.85 [9]
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$			2.73 [10]

Примечание.  $\langle u^2 \rangle$  — среднеквадратичное тепловое смещение при 300 К ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ );  $\langle E \rangle$  — средняя энергия колебаний при 300 К (meV);  $\langle B \rangle$  — средняя константа силового взаимодействия (mdyn/\AA).

По восстановленным из эксперимента парциальным спектрам рассчитаны интегральные характеристики колебаний атомов меди в исследованном соединении: среднеквадратичное тепловое смещение, средняя энергия колебаний и средняя константа силового взаимодействия атомов меди в решетке, которая в основном связана с  $\text{Cu-O}$  взаимодействием (таблица). Для сравнения в таблице приводятся значения констант силового взаимодействия  $\text{Cu-O}$ , полученные в работах [9] (для  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ) и [10] (для  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ).

Таким образом, методом изотопического контраста при неупругом рассеянии нейтронов, в условиях сильного вклада от магнитного рассеяния, экспериментально восстановлены парциальные спектры колебаний атомов меди в соединении  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  с квадратной координацией кислорода вокруг меди. Показано, что спектр колебаний меди в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  качественно подобен спектру колебаний меди в бинарном оксиде  $\text{CuO}$ , следовательно динамическое поведение атомов меди в купрате, родственном ВТСП соединениям с электронной проводимостью, в значительной мере определяется взаимодействием только с ближайшими атомами кислорода (аналогичный результат ранее был получен для ВТСП купратов с дырочной проводимостью).

Авторы выражают благодарность Н.С. Толмачевой, А.В. Иродовой, Г.В. Ласковой и А.П. Бабичеву за помощь при синтезе и аттестации образцов, а также В.Г. Федорову за помощь в подготовке нейтронного эксперимента.

Работа поддержана Государственной научно-технической программой "Актуальные направления в физике конденсированных сред" по направлениям "Сверхпроводимость" (проект № 96017) и "Нейтронные исследования конденсированных сред" (проект № 96102).

## Список литературы

- [1] Ю. Каган. ЖЭТФ **42**, 4, 1375 (1962).
- [2] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, О.Е. Парфенов, А.А. Чернышев. Письма в ЖЭТФ **51**, 7, 380 (1990).
- [3] F. Sears Varley. Neutr. News **3**, 3, 26 (1992).
- [4] М.Г. Землянов, И.В. Крылов, П.П. Паршин, П.И. Солдатов. ЖЭТФ **104**, 1(7), 2538 (1993).
- [5] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова, П.И. Солдатов, С.Х. Сулейманов. ФТТ **38**, 6, 1665 (1996).

- [6] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова. ФНТ **22**, 5, 564 (1996).
- [7] Z. Fisk, J.D. Thompson, M.F. Hundley, R.B. Schwarz, G.H. Kwei, J.E. Schirber, S.-W. Cheong, A.S. Cooper, P. Bordet, M. Marezio. *J. Less-Com. Met.* **168**, 1, 31 (1991).
- [8] W. Reichardt, F. Compf, M. Ain, B.M. Wanklyn. *Z. Phys.* **B81**, 1, 19 (1990).
- [9] Udagawa Masayuki, Nagaoka Yoshinori, Ogita Norio, Masada Miki, Akimutsi Tun, Ohbayashi Kohji. *Phys. Rev.* **B49**, 1, 585 (1994).
- [10] M. Hofmann, D. Straue, U. Schroder, E. Rampf. *J. Phys.: Condens Matter.* **4**, 20, 3669 (1994).
- [11] В.Ф. Турчин. Медленные нейтроны. Госатомиздат, М. (1963). 372 с.
- [12] В.С. Оскотский. ФТТ **9**, 2, 550 (1967).
- [13] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, П.И. Солдатов. ЖЭТФ **101**, 2, 750 (1992).
- [14] C.-K. Loong, L. Soberholm. *J. Alloys Comp.* **181**, 2, 241 (1992).
- [15] W. Henggeler, T. Chattopadhyay, B. Roessly, P. Vpaderwisch, P. Thalmeier, D.I. Zhigunov, S.N. Barilo, A. Furrer. *Phys. Rev.* **B55**, 2, 1269 (1997).
- [16] Kajitani Tsuyoshi, Higara Kenji, Hosoya Syoichi, Fukuda Tsuguo, Oh-Ishi Katsuyoshi, Syono Yasuhiko. *Physica C* **178**, 4/6, 397 (1991).