

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ Bi–Sr–Ca–Cu–O

Т.А.Фимберг, Э.Р.Иоон, Я.О.Паст,
Л.А.Ребане

Для разных стехиометрических составов системы Bi–Sr–Ca–Cu–O измерены спектры комбинационного рассеяния света, а также зависимости сопротивления постоянному току и диамагнитного экранирования от температуры. Спектр несверхпроводящего состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11+y}$ содержит полосы 299, 463, 543, 616 см^{-1} . Сверхпроводящий состав $\text{Bi}_6\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_{24+y}$ ($T_c = 70 \div 80$ К) характеризуется колебаниями с частотами 292, 462 и 626 см^{-1} .

В связи с открытием новых сверхпроводящих материалов на основе Bi–Sr–Ca–Cu–O¹⁻³ встал вопрос об оптимизации стехиометрического состава соединения и условий его приготовления.

В данной работе описана методика синтеза керамических таблеток на основе системы Bi–Sr–Ca–Cu–O. Для разных стехиометрических составов измерены спектры комбинационного рассеяния света, сопротивление постоянному току и диамагнитное экранирование.

Образцы готовились из чистых, сухих порошковых оксидов: Bi_2O_3 , SrO, CaO, CuO, тщательно смешанных в соответствующих пропорциях. Синтез проходил в два этапа. На первом этапе исходная смесь прогревалась при температуре $T_1 = 830 - 860^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 20 – 24 часов. Затем из нее прессовались таблетки. На втором этапе таблетки выдерживались в потоке кислорода при температуре $T_2 = 850 - 870^\circ\text{C}$ в течение 20 – 24 часов и затем медленно остывали в печи.

По описанной методике были приготовлены таблетки двух различных стехиометрических составов: образец № 1 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11+y}$ с температурами $T_1 = 855^\circ\text{C}$ и $T_2 = 870^\circ\text{C}$ и образцы № 2 и 3 $\text{Bi}_6\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_{24+y}$ с $T_1 = 830^\circ\text{C}$, $T_2 = 870^\circ\text{C}$ и $T_1 = 825^\circ\text{C}$, $T_2 = 860^\circ\text{C}$, соответственно.

Таким путем полученные керамические таблетки имели при комнатной температуре удельное электрическое сопротивление $\rho \approx 10$ мОм·см. Образец № 1 показывал неметаллический ход сопротивления и не переходил в сверхпроводящее состояние. Критическая температура T_c , определенная из зависимости $\rho = \rho(T)$ и сигнала диамагнитного экранирования (рис.1) составляла ~ 70 и 80 К для образцов № 2 и 3, соответственно. Измерения диамагнитного экранирования, проведенные при частоте 29 МГц, свидетельствуют о размытом фазовом переходе и постепенном возникновении объемной сверхпроводимости при $T < T_c$. Никаких четких признаков существования сверхпроводящих фаз с $T_c > 100$ К, найденных в 4. у образцов, приготовленных вышеописанным путем, не выявлено.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) описанных выше образцов измерялись в области от 60 до 1100 см^{-1} . Эксперименты проводились при комнатной температуре с использованием спектрометра OMARS-89 с многоканальной регистрацией. Возбуждение осуществлялось линией 514,5 нм Ar^+ -лазера (мощность до 50 мВт фокусировалось в пятно 50 мкм). Спектры измерялись от свежего излома поликристаллического образца в геометрии обратного рассеяния. Интенсивность сигнала КРС разных образцов сопоставима и была в несколько раз больше, чем у ранее исследованных таблеток состава $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁵.

На рис. 2 приведены спектры КРС образцов № 1 ÷ 3, которые показали спектральное распределение, похожее на приведенное в 6 для системы BiSrCuO_{4-y} . Спектры КРС всех трех образцов содержат полосы при 292 (I), 462 (II) и 626 см^{-1} (III). Спектр образца № 1 содержит дополнительно полосу 543 см^{-1} , а полосы I и III сдвинуты и имеют максимумы при 299 и 616 см^{-1} . Ширина полос лежит в пределах от 25 до 40 см^{-1} . На рис. 2 приведены так-

же спектры КРС оксидов Bi_2O_3 , CuO использованных для синтеза наших образцов. Окислы SrO и CaO обладают структурой типа NaCl ⁷, для которой КРС первого порядка запрещено.

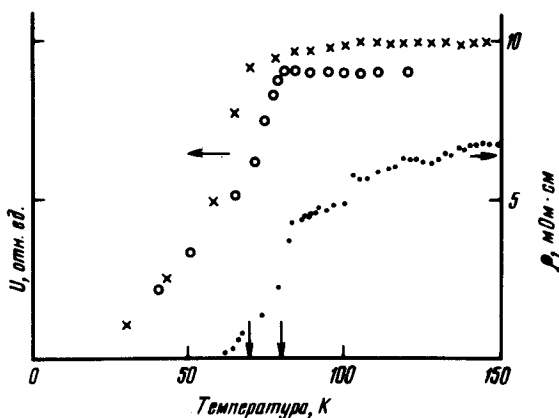


Рис. 1. Зависимость от температуры сигнала диамагнитного экранирования U (левая шкала) для образцов № 2 (x) и № 3 (o) и удельного сопротивления $\rho = \rho(T)$ (правая шкала) для образца № 3 (•)

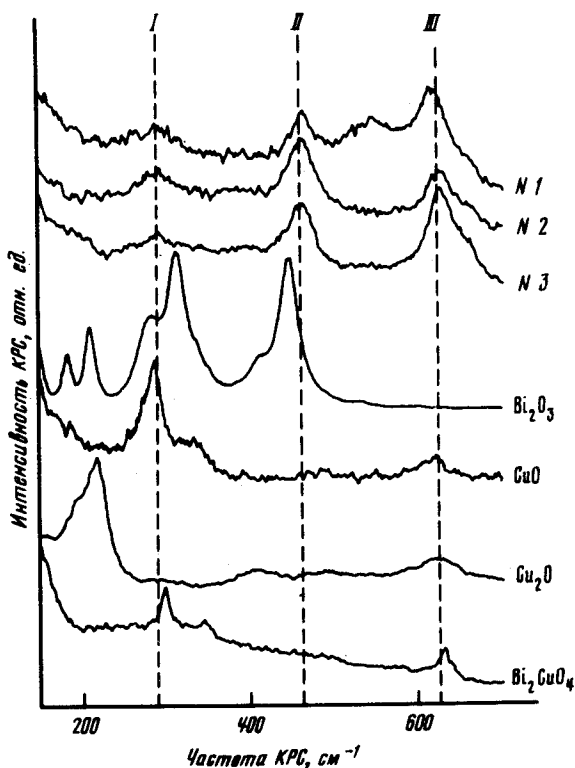


Рис. 2. Спектры КРС при 300 К системы Bi-Sr-Ca-Cu-O в зависимости от условий приготовления, а также некоторых окислов меди и висмута

Спектр Bi_2O_3 содержит близкую к полосе II полосу при 446 см^{-1} . Другие полосы такого же порядка интенсивности не имеют аналогов в спектрах образцов № 1 ÷ 3. Спектр CuO содержит две полосы, 284 и 612 см^{-1} , положение которых близко к полосам I и III исследуемых образцов, но они имеют обратное соотношение интенсивностей.

Мы измерили спектры КРС возможных побочных продуктов реакции — Cu_2O и тройной системы Bi-Cu-O , которая приготавливалась по схеме, описанной выше. Спектр Cu_2O содержит интенсивную полосу при 217 см^{-1} ⁸, которая не прослеживается в спектрах образцов № 1 ÷ 3. Спектр тройной системы Bi-Cu-O содержит сравнительно узкие полосы при 298 , 345 и 630 см^{-1} , что свидетельствует о возможном образовании соединения Bi_2CuO_4 .

Таким образом, спектры КРС образцов № 1 ÷ 3 не показывают избытка составляющих оксидов и вышеприведенных побочных продуктов. Наблюдаемые в спектре КРС полосы 292, 462 и 626 см⁻¹ характеризуют колебания соединения Bi₈Sr₇Ca₂Cu₆O_{24+y}, которое при T_c = 70 ÷ 80 К переходит в сверхпроводящее состояние.

В качестве предварительной интерпретации колебание 626 см⁻¹ можно отнести за счет дыхательного колебания группы CuO₄, что согласуется с существованием в структуре Bi₈Sr₇Ca₂Cu₆O_{24+y} плоскостей, образованных группами CuO₄³. Отметим, что близкие по частоте колебания содержатся в спектрах КРС BaCuO₂ при 635 см⁻¹ и La₂CuO₄ при 664 см⁻¹, где они связываются с плоскостными колебаниями CuO₄ в кислородных октаэдрах. Полоса с частотой 292 см⁻¹ возможно принадлежит деформационному колебанию группы CuO₄. Аналогичное колебание в системе Ba₂YCuO_{7-δ} имеет частоту 340 см⁻¹^{5, 9, 10}. Полоса с частотой 462 см⁻¹ может принадлежать колебаниям атомов в плоскостях Bi—O, т. к. близкая по частоте полоса имеется в спектре окисла Bi₂O₃.

Авторы выражают благодарность академику К.К.Ребане за полезные обсуждения и А.М.Вайнрубру за помощь при измерении диамагнитного экранирования.

Литература

1. *Dagani R.* Chem. Eng. News, 1988, **66**, 5.
2. *Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T.* Abstracts and Proc. Int. Conf. High-Temp. Superconductors and Mat. and Mech. of Superconductivity, Interlaken, Feb. 29 – March 4, 1988.
3. *Subramanian M.A., Torardi C.C., Calabrese J.C. et al.* Science, 1988, **239**, 1015.
4. *Hazen M.R., Prewitt C.T., Angel R.J. et al.* Phys. Rev. Lett., 1988, **60**, 1174.
5. *Ребане Л.А., Фимберг Т.А., Феффер Е.М. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 360.
6. *Wu M.K., Loo B.H.* Abstracts and Proc. Int. Conf. High-Temp. Superconductors and Mat. and Mech. of Superconductivity, Interlaken, Feb. 29 – March 4, 1988.
7. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1986.
8. *Liu R., Thomsen C., Cardona M., Mattausch HJ.* Sol. St. Comm., 1988, **65**, 67.
9. *Krol D.M., Stavola M., Weber W. et al.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 8325.
10. *Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, 460.