

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ КЕРАМИКИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

*И.Натканец, А.В.Белушкин, Е.А.Горемыкин,
Я.Майер, И.Л.Сашин, В.К.Федотов¹⁾,
Р.К.Николаев¹⁾, Е.Г.Понятовский¹⁾, Н.С.Сидоров¹⁾*

Исследованы спектры неупругого рассеяния и дифракции нейтронов от соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для содержания кислорода $x = 6,95; 6,45$ и $6,15$ при температурах 290 K , 80 K и 10 K . Получены обобщенные функции плотности фононных состояний, которые существенно изменяются в широком диапазоне энергий ($10 - 90\text{ мэВ}$) с ростом дефицита кислорода. На сверхпроводящих образцах ($x = 6,95$ и $6,45$) при понижении температуры наблюдался аномальный рост плотности состояний в диапазоне от 15 до 40 мэВ . Данный эффект отсутствует в несверхпроводящем образце ($x = 6,15$).

Вскоре после открытия сверхпроводимости в системе $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ ¹⁾ было обнаружено что свойства этих материалов сильно зависят от содержания кислорода. Установлено²⁾, что фаза, отвечающая за сверхпроводимость с критической температурой $T_c \approx 90\text{ K}$, является орторомбическим, кислородо-дефицитным перовскитом состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$. При уменьшении содержания кислорода до состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6,8$) происходит уменьшение T_c до 60 K , а при $x < 6,4$ образец теряет сверхпроводящие свойства^{3), 5)}. С уменьшением содержания кислорода орторомбические искажения уменьшаются и при $x \lesssim 6,2$ происходит фазовый переход из орторомбической в тетрагональную фазу типа порядок-беспорядок в кислородной подсистеме (при $T = 300\text{ K}$)^{4), 5)}.

В структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ имеется два типа позиций для атомов меди Cu1 и Cu2. Атомы Cu2 образуют Cu_2-O_2 , O_3 -плоскости, а Cu1 образуют Cu_1-O_1 -цепочки в перовскитной структуре (обозначение атомов соответствует⁶⁾).

Известно⁷⁾, что при уменьшении содержания кислорода, он уходит только с позиций O1. Из экспериментов по дифракции нейтронов получено, что при $x < 6,15$ в образцах существует «трехмерный антиферромагнитный дальний порядок»⁸⁾.

В данной работе была поставлена задача исследовать динамику решетки керамик $\text{YBa}_2\text{O}_3\text{O}_x$ в широком диапазоне x и температур с тем, чтобы реализовать все возможные состояния на фазовой диаграмме (x, T) этих соединений. Проведенные к настоящему времени эксперименты по рассеянию нейтронов⁹⁻¹³ этой задачи в полной мере не решают.

Образец состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ был приготовлен из смеси $\text{Y}_2\text{O}_3\text{BaO}_2$ и Cu методом самовоспламеняющегося синтеза с последующим высокотемпературным отжигом в атмосфере кислорода. По результатам тестирования — измерения магнитной восприимчивости, сопротивления, дифракции рентгеновских лучей — образец имел следующие характеристики: $T_c = 92\text{ K}$, ширина перехода $\Delta T_c = 2\text{ K}$, содержание кислорода $x = 6,95 \pm 0,05$, параметры элементарной ячейки $a = 3,824\text{ \AA}$, $b = 3,892\text{ \AA}$, $c = 11,680\text{ \AA}$, пр. гр. P_{mm} .

Последовательное уменьшение содержания кислорода в образце после проведения нейтронных измерений до $x = 6,45$ и $x = 6,15$ проводилось высокотемпературным отжигом в вакууме с последующей длительной гомогенизацией.

По результатам тестирования образец состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,45}$ был однофазным, орторомбической симметрии, $a = 3,84\text{ \AA}$, $b = 3,87\text{ \AA}$, $c = 11,73\text{ \AA}$ пр. гр. P_{mm} , начало перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 60\text{ K}$. Несверхпроводящий образец состава $x = 6,15$ имел тетрагональную структуру: $a = b = 3,871\text{ \AA}$, $c = 11,818\text{ \AA}$, пр. гр. $P4/mmm$.

¹⁾ Институт физики твердого тела АН СССР.

Параметры элементарных ячеек и сверхпроводящие свойства наших образцов находятся в хорошем согласии с данными³⁻⁵.

Эксперименты по рассеянию нейтронов проведены на времязадержательном спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М¹⁴ на реакторе ИБР-2. Спектрометр позволяет одновременно исследовать неупругое рассеяние (НРН) и дифракцию (ДН) нейтронов. Выводов о наличии или отсутствии антиферромагнитного упорядочения в наших образцах на основании спектров ДН сделать не удалось. Их температурная зависимость не выявила каких-либо существенных эффектов, которые могли бы свидетельствовать о перестройке структуры при понижении температуры.

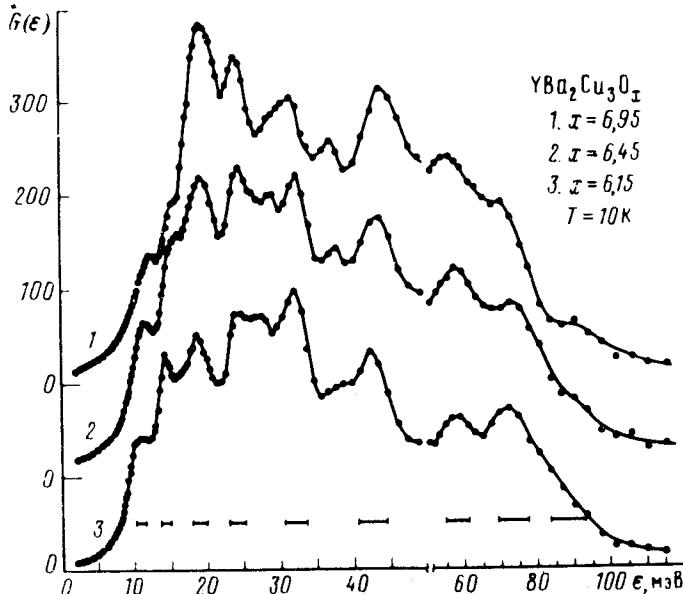


Рис. 1

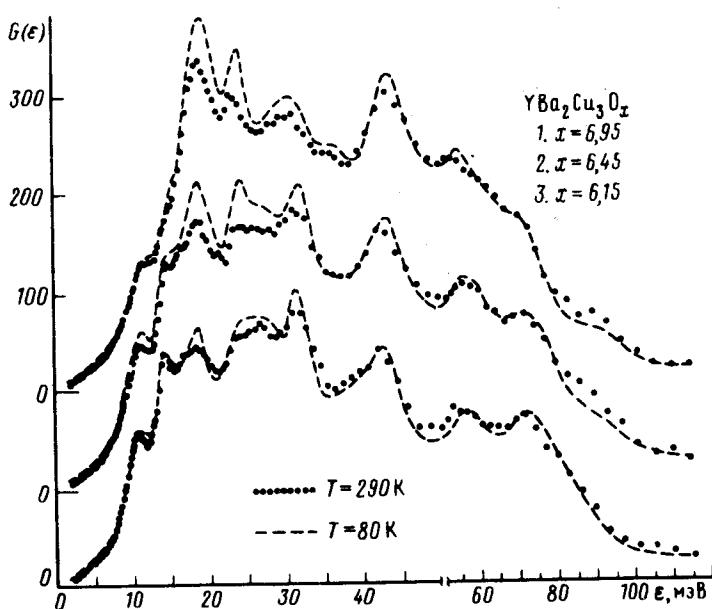


Рис. 2

Рис. 1. Обобщенная плотность состояний $G(\epsilon)$ систем $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $T = 10 \text{ K}$ и $x = 6.95; 6.45; 6.15$. $G(\epsilon)$ в относительных единицах. ϵ – передача энергии в мэВ. Горизонтальные черточки над шкалой энергий – разрешение спектрометра

Рис. 2. Обобщенная плотность состояний $G(\epsilon)$ при $T = 80 \text{ K}$ (пунктир) и $T = 290 \text{ K}$ (точки) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для $x = 6.95; 6.45; 6.15$. Единицы на осях те же, что и на рис. 1

Сравнение положений пиков в $G(\epsilon)$ с оптическими данными

YBa ₂ Cu ₃ O _{6,95}				YBa ₂ Cu ₃ O _{6,15}		
Наши данные	КР	ИК данные	Теория ¹³	Наши данные	КР	ИК ¹⁹
12,0				11,7		
15,0	14 (Ba) ¹⁵			14,2		
19,2	17,7 ¹³ 18 (Cu ₂) ¹⁵	19,5 ¹³ 18,5(Y, Ba, Cu) ¹³	14,7 19,4 (Ag) 16,8 (B_{2g}) 17,3 (B_{3g}) 18,7 20,7 (B_{1u}) 18,4, 20,7 (B_{2u}) 20,4 (B_{3u})	18,7	17,5 ¹⁶	
23,7		24,2 (Y, Ba, Cu) ¹⁷ 24 ¹³	22,2 (B_{1u}) 26,9 (B_{3u})	24,0		
	27,3 (O ₄) ¹⁵ 28,1 ¹³		26,5 (B_{2g})	27,5	27,3 ¹⁶	
31,2				32,0		
36,5		36 ¹³ 35(Y, Ba, Cu) ¹⁷ 39,2(Y, Ba, Cu) ¹⁷	34,8 (B_{1u}) 32,4 (B_{2u}) 35,8 (B_{3u})			
43,5	42,3 ¹³ 41,5 (O ₂ , O ₃ , O ₄) ¹⁵	40 ¹³	35,6 (B_{2g}) 34,9 (B_{3g}) 36,8 (B_{2u})	42,5	41,5 ¹⁶	
55	53,4 ¹³ 62,5 ¹³ 52,7 (O ₂ , O ₃) ¹⁵ 61,4 (O ₄) ¹⁵		48,4 (B_{3g}) 61,6, 62,8 (A_g)	58	53,9 ¹⁶ 58,5 ¹⁶ 56,2 ¹⁸ 60,7 ¹⁸ 58,3 ¹⁹	64,5 (O ₄)
70	72,5 ¹³ 79,6 ¹³ 72,5 (O ₂ , O ₃) ¹⁵	71 ¹³ 71,2 76,6 (O) ¹⁷	74,4 (A_g) 82,8 (B_{2g}) 84,2 (B_{3g}) 79,3 (B_{1u}) 84,6 (B_{2u}) 83,1 (B_{3u})	72	72,5 ¹⁸ 79,3 ¹⁸	73,4 (O ₂ , O ₃) 78,8

НРН измерялось для углов рассеяния 30, 50, 70 и 90° в геометрии на пропускание и 80, 100, 120 и 140° в геометрии на отражение. Среднее время измерения одного спектра составило около 30 часов. Аналогичные измерения были проведены на криостате с кассетой без образца и полученный фон был вычен из соответствующих спектров. Данные для различных углов рассеяния суммировались, что обеспечивало достаточно хорошее усреднение по пере-

данному импульсу Q . Спектры НРН для разных значений концентраций кислорода нормировались к одинаковой массе образца и были преобразованы в обобщенную плотность состояний $G(\epsilon)$ по формуле однофононного рассеяния. Дополнительных коррекций на многофононное и многократное рассеяние не проводилось.

Сравнение полученных функций $G(\epsilon)$ для различных значений концентрации кислорода при $T = 10$ К показано на рис. 1. Обращает на себя внимание очень значительная перестройка обобщенной функции плотности при уменьшении концентрации кислорода. Происходит смягчение низкочастотной части спектра и наоборот высокочастотная часть смещается в сторону больших частот. В таблице приведено сравнение положений особенностей $G(\epsilon)$ с данными оптической спектроскопии и модельными расчетами. Как следует из оптических данных кислород дает основной вклад в область энергий больше 24 мэВ и нельзя сделать однозначного вывода о вкладе атомов O1 в $G(\epsilon)$.

Как видно из рис. 1 с уменьшением содержания кислорода особенно сильные изменения претерпевают особенности в области 19,2 мэВ, 24 – 30 мэВ и 36,5 мэВ (для $x = 6,15$ эта особенность практически не наблюдается), что указывает на значительный вклад атомов O1 в эти части $G(\epsilon)$. Этот вывод косвенно подтверждается и теоретическими расчетами¹³. Однако кардинальная перестройка $G(\epsilon)$ в широком диапазоне энергий от 10 до 90 мэВ с увеличением дефицита кислорода указывает на то, что уменьшение концентрации кислорода O1 на цепочках Cu1–O1 приводит к изменению практически всех силовых постоянных.

На рис. 2 показана температурная зависимость функции $G(\epsilon)$. Незначительные различия в $G(\epsilon)$ для $x = 6,15$ при $T = 290$ К и $T = 80$ К можно объяснить уменьшением эффектов ангармонизма и многофононного рассеяния при понижении температуры. Другая ситуация наблюдается для $x = 6,45$ и $x = 6,95$. В этих случаях наблюдается дополнительный вклад в $G(\epsilon)$ при $T = 80$ К по сравнению с $T = 290$ К в диапазоне энергий 15 – 40 мэВ. Причем сравнение спектров НРН измеренных на различных углах рассеяния показывает, что этот эффект ярко проявляется при малых передачах импульса (углы рассеяния 30, 50, 70°) и практически отсутствует при больших (углы рассеяния 100, 120, 140°). Сочетание этого обстоятельства с температурной зависимостью $G(\epsilon)$ для $x = 6,45$ и $6,95$ позволяет предположить существование магнитного вклада в спектры НРН сверхпроводящих соединений в области передач энергий 15 – 40 мэВ. В настоящее время у нас нет ясного понимания природы такого эффекта в изучаемых соединениях. Мы лишь хотим отметить, что в работе¹² также методом НРН были получены указания на существование избыточной плотности состояний при низких температурах в соединении Y–Ba–Cu–O и в нашей работе²⁰ для лантановой керамики было обнаружено возбуждение при энергии около 6 мэВ, имеющее такую же угловую и температурную зависимость.

Большую ясность в природе наблюдаемых аномалий в спектрах НРН, на наш взгляд, могут дать эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов с анализом поляризации.

В заключение авторы выражают благодарность В.Ф.Дегтяревой, О.В.Жарикову и В.М.Прокопенко за помощь в тестировании образцов, С.И.Брагину и Е.Браньковски за помощь при проведении нейтронных измерений, В.Л.Аксенову и Ю.А.Осипьяну за поддержку и обсуждение результатов.

Литература

1. Wu M. K., Ashburn J.R., Torg C.J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 908.
2. Cava R.J., Batlogg B., van Dover R.B. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 1676.
3. Yokumoto M., Ihara H., Hirabayashi M. et al. Physica B, 1987, **148**, 436.
4. Tokumoto M., Ogawa K. Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, 224.
5. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al. Phys. Rev. B, 1987, **36**, 5719.
6. Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W. et al. Appl. Phys. Lett., 1987, **51**, 57.
7. Roth G., Renker B., Heger G. et al. Z. Phys. B, 1987, **69**, 53.

8. *Tranquada J.M., Cox D.E., Kunnmann W. et al.* Phys. Rev. Lett., 1988, **60**, 156; *Rossat-Mignod J., Burlet P., Jurgens M.J. et al.* Physica C, 1988, **152**, 19.
9. *Mihály L., Rosta L., Coddens G. et al.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 7137.
10. *Tajima S., Masaki A., Rittaporn I. et al.* Physica B, 1987, **148**, 423.
11. *Rhyne J.J., Neumann D.A., Gotaas J.A. et al.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 2294.
12. *Jinghui R., Jizhou Li, Ansun Ju. et al.* Int. J. Mod. Phys., 1987, **1**, 409.
13. *Brüesch P., Bührer W.* Z. Phys. B, 1988, **70**, 1.
14. Балука Г., Белушкин А.В., Брагин С.И. и др. ОИЯИ, Р13-84-242, Дубна, 1984.
15. Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, 460.
16. *Krol D.M., Stavola M., Weber W., et al.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 7133.
17. *Sugai S.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 7133.
18. *Maskarenhas A., Geller S., Xu L.C. et al.* Appl. Phys. Lett., 1988, **52**, 242.
19. *Stavola M., Krol D.M., Weber W. et al.* Phys. Rev. B, 1987, **36**, 850.
20. Белушкин А.В., Горемыкин Е.А., Зайонц В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 216.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступила в редакцию
4 июля 1988 г.