

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $YBa_2Cu_3O_x$

А.Ф.Гончаров, В.Н.Денисов, И.П.Зибров, Б.Н.Маврин,
В.Б.Подобедов, А.Я.Шапиро, С.М.Стишов

Проведены измерения частоты комбинационного рассеяния света от полносимметричной моды, соответствующей колебаниям "мостикового" кислорода O4- ν , и температуры сверхпроводящего перехода T_c для набора монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода. Установлено, что зависимость $\nu(x)$ имеет плато при $6,5 < x < 6,8$ аналогично наблюдаемому на кривой $T_c(x)$.

Как известно, сверхпроводящие свойства соединений $YBa_2Cu_3O_x$ существенным образом зависят от общего содержания кислорода. Более того, сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_3O_x$ чувствительны также и к способу приготовления образцов. В частности, в работе ¹ с помощью специальной техники получения образцов с различным содержанием кислорода было обнаружено 60-градусное плато на кривой $T_c(x)$ (T_c – критическая температура), в то время как метод высокотемпературной закалки обычно не приводит к особенностям функции $T_c(x)$. Следует думать, что наблюдаемая неоднозначность функции $T_c(x)$ свидетельствует о чувствительности критической температуры $YBa_2Cu_3O_x$ к характеру распределения кислорода в плоскости $(x, y, 0)$. Как мы увидим ниже, подобная ситуация создает благоприятную возможность для поиска нетривиальных свойств высокотемпературных сверхпроводников, генетически связанных с возникновением сверхпроводящего состояния.

В настоящей работе сообщается об измерениях частоты оптической фононной моды, соответствующей контрафазному смещению атомов "мостикового" кислорода O4 в направлении с (O4 – мода) и температуры сверхпроводящего перехода в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода $6 < x < 7$. Исследуемая мода является доминирующей в спектрах комбинационного рассеяния света (КР) ²⁻⁹ и должна быть чувствительной к характеру распределения кислорода по позициям $(1/2, 0, 0)$ и $(0, 1/2, 0)$ (то же самое относится к инфракрасной моде, отвечающей смещению атомов Cu1 по отношению к синфазно двигающимся атомам O4).

Исследуемые в настоящей работе монокристаллы $YBa_2Cu_3O_x$ выращены из нестехиометрического расплава. Образцы с необходимым содержанием кислорода готовились с помощью термогравиметрической установки в атмосфере кислорода и гелия ¹⁰. Абсолютная погрешность приведенных значений x не превышает $\pm 0,05$.

Спектры КР снимались от свежесколотых поверхностей кристаллов в геометрии zz при помощи многоканального тройного спектрометра ^{5, 6, 11}. Точность определения спектрального положения исследуемой моды составляла $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

Сверхпроводящие свойства кристаллов исследовались бесконтактным методом с помощью LC-генератора, работающего в мегагерцевом диапазоне частот. Резкий сдвиг частоты генератора в том или ином достаточно узком интервале температур идентифицировался с переходом образца в сверхпроводящее состояние ¹⁰.

На рис. 1 приведены примеры спектров КР для кристаллов $YBa_2Cu_3O_x$. На спектрах отчетливо видны две полосы ($\nu = 500 \text{ см}^{-1}$; $\nu' = 435 \text{ см}^{-1}$), испытывающие заметный энергетический сдвиг при изменении x . Низкочастотная мода относительно малой интенсивности

$\nu' = 435 \text{ см}^{-1}$ связана главным образом с колебаниями атомов O2 и O3 и далее не рассматривается. Обращает на себя внимание значительное уширение основной полосы при уменьшении x . Тем не менее, эта мода остается хорошо определенным коллективным возбуждением при любых x , что вполне определенно указывает на относительную слабость взаимодействия кислорода O1 с квазимолекулярным комплексом O4—Cu1—O4 (см. по этому поводу ¹²).

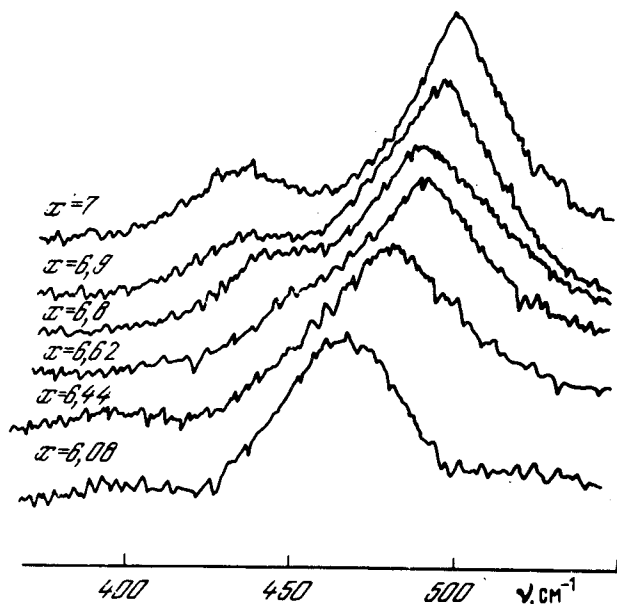


Рис. 1. Спектры КР монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода x : $x > 6,5$ – ромбические кристаллы, $x < 6,5$ – тетрагональные кристаллы, геометрия zz , $\lambda_i = 514,5 \text{ нм}$

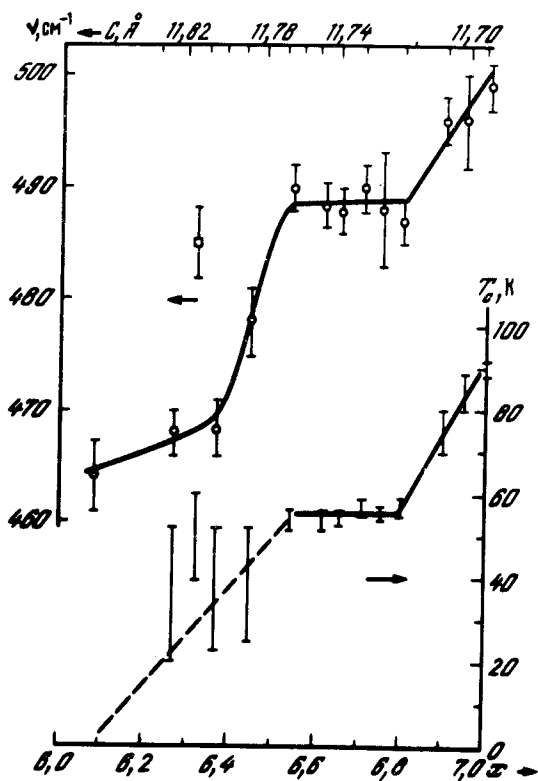


Рис. 2. Зависимости частоты КР O4-моды и температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода, I – диапазон резкого изменения частоты LC-генератора (см. текст). Для сравнения на график нанесены также данные для закаленного тетрагонального образца (\square)

На рис. 2 представлены зависимости частоты O4-моды и температуры сверхпроводящего перехода от содержания кислорода x . Поразительное подобие зависимостей $\nu(x)$ и $T_c(x)$ не

вызывает сомнений. Следует обратить внимание, что в области $6,5 < x < 6,8$ не происходит сужения исследуемой полосы КР, что указывает на отсутствие какой-либо глобальной упорядоченности (см. также ¹³⁻¹⁴).

В нашем распоряжении имелись также результаты измерений ν и T_c для образцов с различным содержанием кислорода, но полученных в результате отжига и закалки в потоке гелия. Судя по имеющимся данным, этот метод не приводит к возникновению плато на кривых $T_c(x)$ и $\nu(x)$ ^{5, 6}. Эти результаты сопоставлены с данными настоящих измерений на рис. 3. Несмотря на противоречивость ситуации в низкотемпературной области ($x < 6,5$), что естественно в силу крайней неоднородности образцов, очень вероятно, что между ν и T_c существует однозначное соответствие независимо от способа приготовления кристаллов и их симметрии (см. данные для закаленного тетрагонального образца на рис. 2).

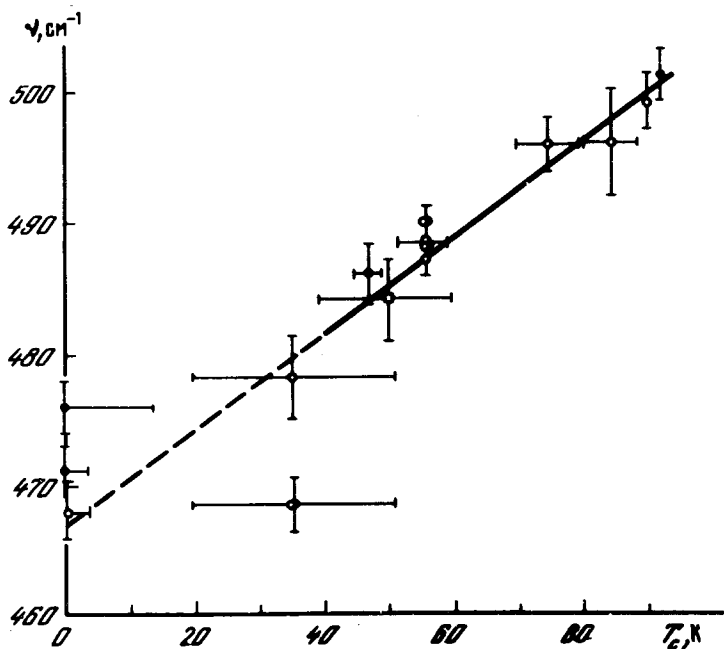


Рис. 3. Связь между частотой КР О4-моды и температурой сверхпроводящего перехода. Обозначения — как на рис. 2. ● — данные для ромбических кристаллов, полученных закалкой (см. текст)

Первый вопрос, возникающий при попытке анализа полученных результатов, касается природы 60-градусных плато. Ввиду отсутствия доказательств в пользу существования истинной сверхструктурной упорядоченности в области плато, следует думать, что для сверхпроводимости существенна субкристаллическая или квазимолекулярная организация частиц. В этом случае на первый план выходит псевдоквадратный комплекс $Cu1-O1-O4$. В предельном случае $x = 7$ "квадраты" $Cu1-O1-O4$, соединяясь вершинами образуют непрерывные ленты, простирающиеся вдоль направления b . Если сделать естественное предположение, что энергия гибридных орбиталей, соответствующих квадратному комплексу $Cu1-O1-O4$, несколько ниже, чем энергия других вероятных атомарных и электронных конфигураций, то в области

промежуточных x возможна реализация состояний с практически неизменной плотностью квадратных комплексов. Подобные соображения могут объяснить существование плато на кривой $\nu(x)$, но не проливают свет на взаимосвязь ν и T_c .

Можно предполагать, не специфицируя природу спаривания, что сверхпроводимость $YBa_2Cu_3O_x$ связана только с определенной группой носителей, принадлежащих $Cu1-O1-O4$ орбиталам. Тогда связь между ν и T_c является вполне естественной. Однако это предположение приводит, вообще говоря, к одномерному характеру сверхпроводимости и ставит $YBa_2Cu_3O_x$ в выделенное положение по отношению к другим сверхпроводящим купратам.

С другой стороны заманчиво считать, что механизм спаривания определяется обменом оптическими фононами, связанными с движением "мостикового" кислорода O4. Непосредственная подстановка экспериментальных значений частоты O4-моды ($500\text{ см}^{-1} \approx 720\text{ K}$) и критической температуры в элементарную формулу БКШ дает вполне разумное значение безразмерной константы связи $g \approx 0,5$, при этом зависимость критической температуры T_c от концентрации кислорода вплоть до $x \approx 6,5$ может быть объяснена в рамках зонных расчетов^{15, 16}, указывающих на достаточно сильную чувствительность электронной плотности состояний к концентрации и характеру распределения кислорода. Однако в этом случае приходится считать, что одноэлектронные расчеты неадекватны для $YBa_2Cu_3O_x$ при $x < 6,5$. Наблюдаемая сверхпроводимость в этой области составов не является "собственной" и связана с флуктуациями концентрации кислорода, что не противоречит экспериментальным данным.

Авторы выражают благодарность А.Б.Быкову и О.К.Мельникову за выращенные монокристаллы, а также И.Н.Макаренко, Л.Е.Свистову и И.В.Александрову за помощь в проведении эксперимента.

Литература

1. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al. Nature, 1987, 329, 423.
2. Hemley R.J., Mao H.K. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2340.
3. Stalova M., Krol D.M., Weber W. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 850.
4. Баженов А.В., Гаспаров Л.В., Кулаковский В.Д. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 162.
5. Александров И.В., Быков А.Б., Гончаров А.Ф. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 184;
6. Denisov V.N., Mavrin B.N., Podobedov V.B. et al. Phys. Lett. A, 1988, 130, 411.
7. Kourouklis G.A., Jayaraman A., Batlogg B. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 8320.
8. Kuzmany H., Matus M., Faulques E. et al. Sol. St. Comm., 1988, 65, 1343.
9. Раишба Э.И., Шерман Е.Я. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 404.
10. Александров И.В., Быков А.Б., Зибров И.П. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 449.
11. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б. ЖЭТФ, 1987, 92, 1855.
12. Александров И.В., Гончаров А.Ф., Стишов С.М. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 357.
13. Kubo Y., Ichihashi T., Manako T. et al. Phys. Rev., 1988, 37, 7858.
14. Fleming R.M., Schneemeyer L.F., Gallagher P.K. et al. Phys. Rev., 1988, 37, 7920.
15. Herman F., Kasowski R.V., Hsu W.Y. Phys. Rev., 1987, 36, 6904.
16. Massidda S., Yu J., Freeman A.J., Koelling D.D. Phys. Lett. A, 1987, 122, 198.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 сентября 1988 г.