

СПЕКТРЫ КРС СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ С УПОРЯДОЧЕННЫМИ КИСЛОРОДНЫМИ ВАКАНСИЯМИ

Г.Э.Блумберг, Е.М.Фефер, Т.А.Фимберг, Э.Р.Иоон,
А.Х.Лахт, Р.Р.Стерн, Л.А.Ребане

В системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ достигнуто упорядочение вакансий кислорода, приведшее к образованию новой кристаллической фазы (орто II, $T_c = 53 \text{ K}$). Измерены спектры КРС фазы орто-II при 300 K, которые содержат дополнительно к спектрам КРС неупорядоченной фазы орто-I полосы 229, 593, 553 и 630 cm^{-1} . Отнесение новых полос обсуждается на основе симметризованных колебаний ядер, вычисленных для элементарной ячейки $2a \times b \times c$.

Строение решетки и сверхпроводящие свойства кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ изменяются с изменением содержания кислорода¹. Семи атомам кислорода в элементарной ячейке ($x = 0$) соответствует орторомбическая фаза (пространственная группа D_{2h}^1) с температурой сверхпроводящего перехода вблизи 93 K. Тетрагональной фазе ($x = 1$, пространственная группа D_{4h}^1) соответствует потеря атомов кислорода в позициях O(4), что уничтожает медно-кислородные цепочки $\dots\text{O}(4)-\text{Cu}(1)-\text{O}(4)\dots$, а с ними и сверхпроводящие свойства. Частичное упорядочение кислородных вакансий в (ab) плоскостях предполагалось в связи с наблюдением еще одной сверхпроводящей фазы с температурой перехода вблизи 60 K². Методом электронной дифракции было найдено сложное частичное упорядочение вакансий³: удвоение элементарной ячейки вдоль оси a при $x = 0,5$ и суперячейка размера $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}b \times c$ при $x = 0,125$. В работе⁴ удалось получить высокую степень упорядочения вакансий с образованием новой фазы — орто-II с элементарной ячейкой $2a \times b \times c$ (показана на рис. 1) и температурой сверхпроводящего перехода 53 K.

В данной работе достигнуто упорядочение вакансий кислорода в поликристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ соответствующее фазе орто-II. Измерены спектры КРС в фазе орто-II при 300 К и дана интерпретация наблюдаемых новых полос на основе вычисленных симметризованных смещений ядер расширенной элементарной ячейки $2a \times b \times c$.

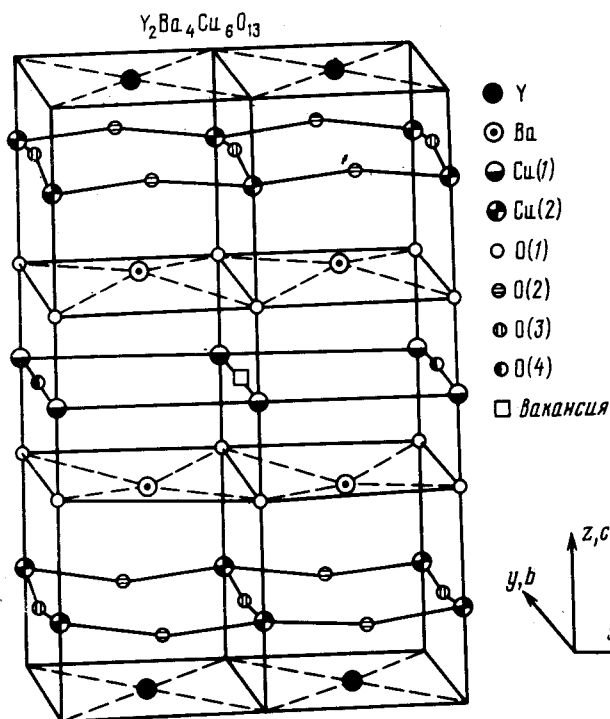


Рис. 1. Элементарная ячейка орто-II фазы кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ с упорядоченными кислородными вакансиями

Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ с упорядоченными кислородными вакансиями готовились из чистых порошков Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO по методике ⁴ в несколько этапов. Исходная смесь прогревалась при 850–910 °С в течение 24 часов на воздухе, после чего прессовалась в таблетки. Таблетки выдерживались в течение 24 часов в потоке кислорода при 900–950 °С и затем медленно остывали в печи. Полученные образцы повторно прогревались при 660–690 °С в потоке кислорода 24 часа, с последующим резким охлаждением до температуры жидкого азота. Этот этап позволил получить образцы с содержанием кислорода, соответствующим $x = 0,5$. Для упорядочения кислородных вакансий полученные таблетки отжигались в течение 120 часов в вакуумированной ампуле при 500–550 °С.

На таблетке приготовленной описанным способом была измерена температурная зависимость электросопротивления (см. рис. 2). Измерение проводилось четырехзондовым методом при токе 5 мА. Наблюдается резкий спад сопротивления с $T_c \approx 53$ К, температурой нулевания сопротивления 51 К и плавным металлическим ходом сопротивления с понижением температуры от 300 К до 70 К. Такое поведение сопротивления хорошо согласуется с приведенной в ⁴ для образца с высокой степенью упорядочения кислородных вакансий в (ab) плоскостях.

Спектры КРС возбуждались линией 5145 Å Ag^+ -лазера, излучение которого фокусировалось в пятно диаметра 50 мкм, и мощность облучения составляла 50 мВт. Спектры КРС регистрировались при 300 К в геометрии "рассеяния назад" с помощью раман-спектрометра OMARS-89 с детектированием на оптическую линейку.

Спектры КРС таблеток с упорядоченными вакансиями приведены на рис. 3а, б. Наряду с полосами, характеризующими спектр КРС образцов без упорядочения вакансий, наблю-

дается ряд новых полос. В спектре параллельной поляризации полосы 336 и 487 см^{-1} хорошо согласуются с приведенными в ^{5,6}. Дополнительно в спектре наблюдается интенсивная полоса 593 см^{-1} , а также более слабые полосы 630 , 553 и 236 см^{-1} , появление которых мы относим за счет увеличения размеров элементарной ячейки при упорядочении кислородных вакансий. Полосы 236 и 593 см^{-1} имеют большую интенсивность в параллельной поляризации, тогда как интенсивность полос 553 и 630 см^{-1} усиливается в перпендикулярной поляризации, что указывает на принадлежность последних неполосимметричным колебаниям.

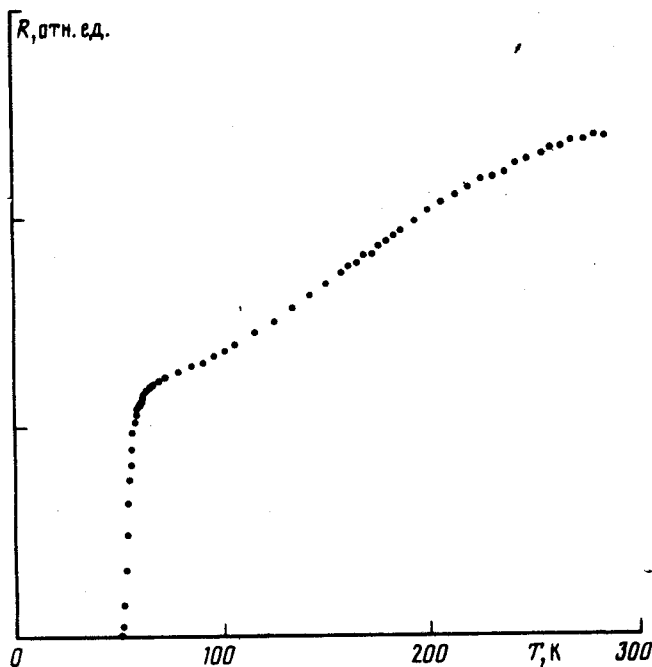


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления образца $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ с упорядоченными кислородными вакансиями

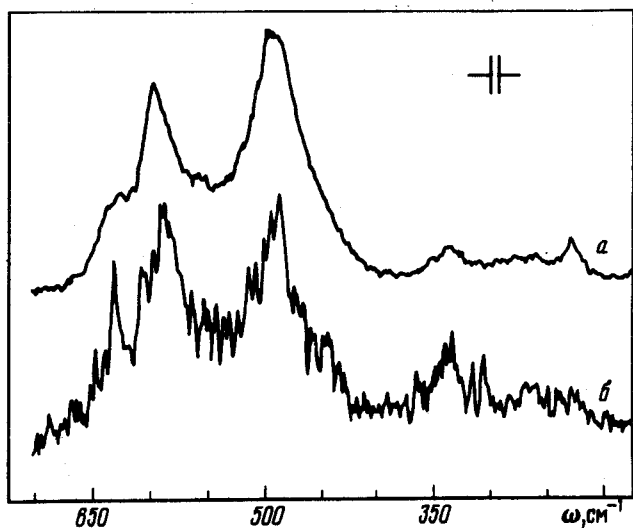


Рис. 3. Спектры КРС орто-II фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ в параллельной (а) и перпендикулярной (б) поляризациях. Соотношение масштабов спектров а и б как $3 \div 1$

Мы провели расчет симметризованных смещений элементарной ячейки $2a \times b \times c$, которая характеризует фазу упорядоченных вакансий орто-II (см. также ⁷). В Γ -точке зоны Бриллюэна имеется 75 колебательных степеней свободы, которые преобразуются по не-

приводимым представлениям точечной группы D_{2h} следующим образом:

$$11A_g + 4B_{1g} + 11B_{2g} + 8B_{3g} + 2A_u + 14B_{1u} + 12B_{2u} + 13B_{3u}.$$

Все симметризованные смещения, дающие вклад в модуляцию электронной поляризуемости, приведены на рис. 4. Удвоение решетки вдоль направления x привело к новым по сравнению с простой решеткой неэквивалентным группам атомов, а также к переходу точки X на границе зоны Бриллюэна простой решетки в центр новой зоны. Это привело к новым симметризованным смещениям. Так, в простой решетке имелось $5A_g$ -смещений, которые все были направлены вдоль оси c (z -смещения). В расширенной ячейке добавляется еще 3 полносимметричных z -смещения и 3 ранее отсутствовавших x -смещения. Появляются также отсутствующие в случае разупорядочения вакансий смещения симметрии B_{1g} . Тензор рассеяния для B_{1g} -мод имеет недиагональные компоненты α_{xy} и дает вклад в рассеяние перпендикулярной поляризации от кристаллической плоскости (ab). Расширение ячейки добавляет также 6 колебательных степеней свободы симметрии B_{2g} и 3 — симметрии B_{3g} .

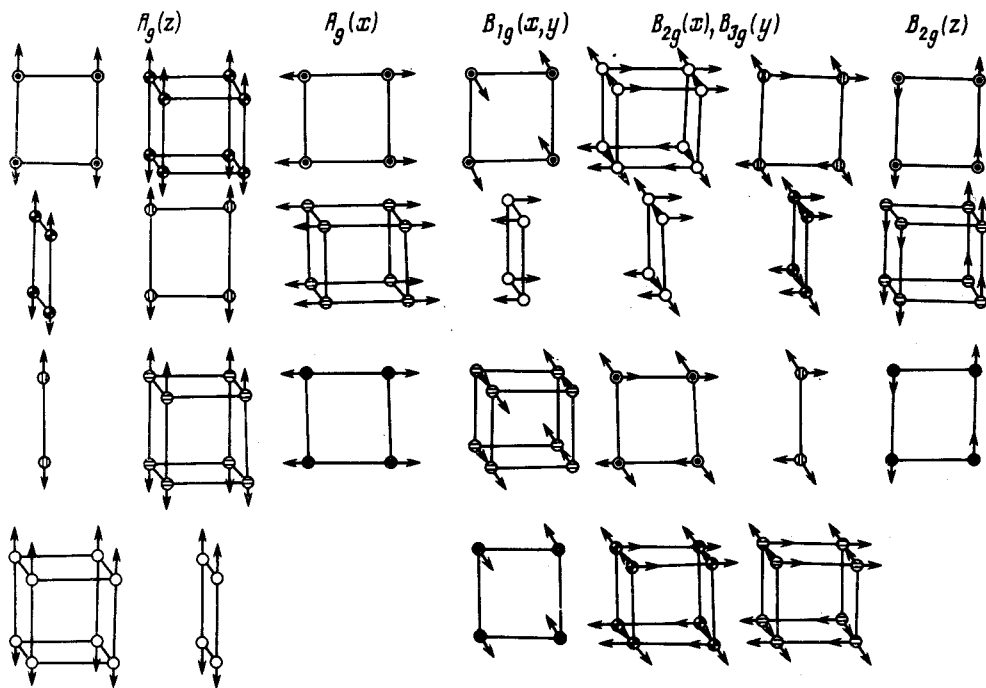


Рис. 4. Четные симметризованные смещения ядер элементарной ячейки орто-II фазы, дающие вклад в Γ -точку зоны Бриллюэна (обозначения ядер см. рис. 1)

В соответствии с рассмотрением колебаний расширенной элементарной ячейки, спектры КРС поликристаллических образцов в фазе орто-II содержат новые колебательные полосы. Из них моды 593 и 230 см^{-1} , появляющиеся преимущественно в параллельной поляризации, естественно отнести за счет A_g -колебаний (см. рис. 4). Низкочастотная мода может быть обязана x -смещениям ядер Y , так как другая новая мода, обязанная смещениям ядер $\text{Cu}(2)$, должна иметь частоту 100 см^{-1} ⁶. Частота второй моды близка к частотам колебаний ядер кислорода и может быть предположительно отнесена за счет x -смещений ядер $\text{O}(2)$, но может содержать также смещения ядер $\text{O}(1)$ и $\text{O}(3)$.

Для уверенной идентификации колебательных мод фазы орто-II необходимы измерения поляризованных спектров КРС от монокристаллических образцов с высокой степенью упорядочения вакансий.

Литература

1. *Farneth W.E., Bordia R.K., McCarron III E.M. et al.* Sol. St. Comm., 1988, 66, 953.
2. *Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al.* Phys. Rev. B, 1987, 36, 5719.
3. *Alario-Franco M.A., Chaillout C., Capponi J.J. et al.* Physica C, 1988, 156, 455.
4. *Takabatake T., Ishikawa M., Nakazawa Y., Koga K.* Physica C, 1988, 152, 424.
5. *Macfarlane R.M., Rosen H.J., Engler E.M. et al.* Phys. Rev. B, 1988, 38, 284.
6. *Liu R., Thomsen C., Kress W. et al.* Phys. Rev. B, 1988, 37, 7971.
7. *Блумберг Г.Э., Фимберг Т.А., Ребане Л.А.* Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат., 1989, 38, № 2.

Поступила в редакцию

28 ноября 1988 г.

Институт химической и биологической физики

Академии наук Эстонской ССР

Дополнительный вариант

30 января 1989 г.