

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 240 – 200 К ПО ДАННЫМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*Л.А.Ребане, Т.А.Фимберг, Е.М.Феффер,
Г.Э.Блумберг, Э.Р.Иоон*

Для высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в орторомбической фазе обнаружена область неустойчивости решетки при температурах 240 – 200 К. В спектре комбинационного рассеяния света в этой области температур возгорается новая полоса 640 см^{-1} , а полосы при 147, 340, 432 и 501 см^{-1} испытывают аномальный сдвиг. Неустойчивость решетки связывается с образованием метастабильных комплексов CuO_6 .

Группа соединений оксидов меди, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП), характеризуется необычной лабильностью кристаллической структуры по отношению к содержанию кислорода и тем позициям, которые он занимает. Сравнительно небольшие изменения дефицита кислорода ($0 \leq x \leq 1$) переводят кристаллическую структуру $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ из тетрагональной (D_{4h}^{17}) в орторомбическую (D_{2h}^1), когда заполняются вакантные узлы решетки в плоскостях $Cu(1)^{1)}$. Температура перехода оказывается в высшей степени чувствительной к дефициту кислорода^{1, 2}, а следовательно, и к изменению архитектуры позиций кислорода и их вакансий. В данной работе с помощью спектров комбинационного рассеяния света (КРС) обнаружена новая область неустойчивости решетки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при температурах 240 – 200 К, которая характеризуется образованием комплексов с частотой колебания 640 см^{-1} .

Образцы $Y_1Ba_2Cu_{7-x}$ приготавливались стандартным методом из порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . Холодно прессованные таблетки прогревались при $T = 900 - 950^\circ\text{C}$ в потоке кислорода в течение ~ 10 часов, затем тщательно перемалывались и снова прессовались. Образцы, полученные в результате трех циклов прогрева имели при комнатной температуре удельное сопротивление $1 \div 2\text{ мОм}$ и переходили в сверхпроводящее состояние при $T_c = 90 \div 91\text{ К}$ ($\Delta T_c = 1,5\text{ К}$). Учитывая зависимость T_c от содержания кислорода², наши образцы имели $x \lesssim 0,1$.

1) Используются принятые в^{4, 5} обозначения позиций атомов в элементарной ячейке.

Спектры КРС возбуждались линиями Ag^+ -лазера, излучение которого фокусировалось в пятно диаметром 60 мкм, и мощность облучения не превышала 50 мвт. Спектры КРС регистрировались в геометрии "рассеяние назад" с помощью раман-спектрометра OMARS-89 с детектированием на оптическую линейку. Образцы в криостате находились в парах гелия и температура регистрировалась на держателе образца. Все спектры измерялись со свежего скола таблетки, которая представляла собой поликристаллическое образование.

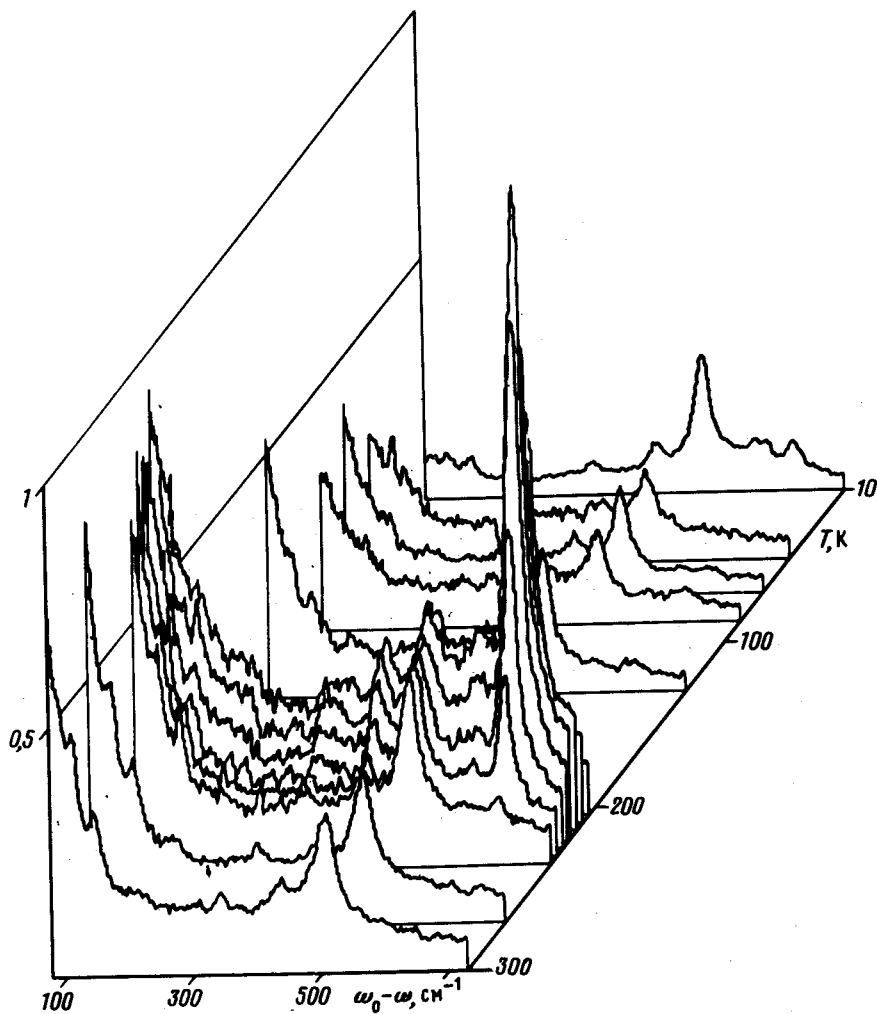


Рис. 1. Спектры КРС орторомбического поликристаллического $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в области температур 300 – 8 К

Спектр КРС при 300 К (рис. 1) хорошо согласуется с приведенными в ³⁻⁵ для орторомбической фазы. Он содержит полосы с частотами 116, 147, 340, 432 и 501 cm^{-1} . Для некоторых образцов и при измерениях с несколотой поверхности спектр КРС содержал также полосы 635 и 580 cm^{-1} , которые исчезали после прогрева образца в кислороде. На основании спектра КРС при 300 К можно заключить, что наши образцы обладали орторомбической структурой и высокой степенью однофазности.

На рис. 1 показана эволюция спектров КРС при понижении температуры. Наиболее значительные изменения происходят в узкой области температур 240 – 200 К, где резко усиливается и затем снова почти исчезает полоса 640 cm^{-1} ; появляется также более слабая полоса 3 cm^{-1} , тогда как интенсивность полос, характеризующих спектр при 300 К, несколько понижается. При 190 К спектр практически восстанавливает исходную структуру, которая

существенно не изменяется при ВТСП-переходе и вплоть до 8 К. На рис. 2 показано изменение с температурой площади под полосами 500 и 640 см^{-1} . Видно, что максимум интенсивности новой полосы приходится на 220 К. Рост полосы 640 см^{-1} сопровождается уменьшением интенсивности полосы 500 см^{-1} , минимум которой приходится на $T = 216$ К. Небольшой скачок интенсивности этой полосы происходит также при 125 К.

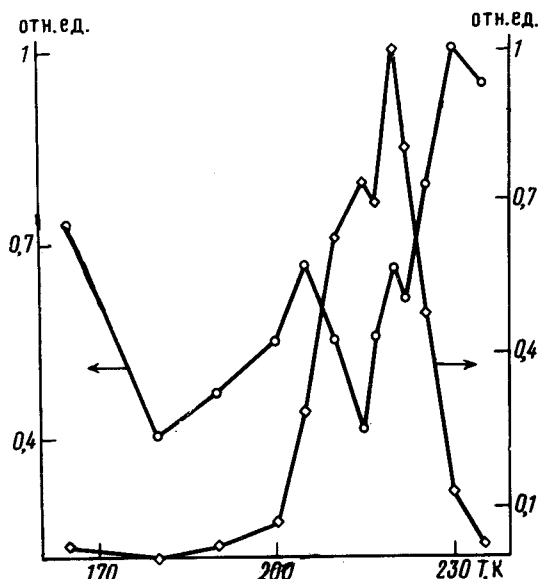


Рис. 2. Изменение с температурой интегральной интенсивности I полос 500 см^{-1} (кривая 1) и 640 см^{-1} (кривая 2) в спектре КРС по данным рис. 1

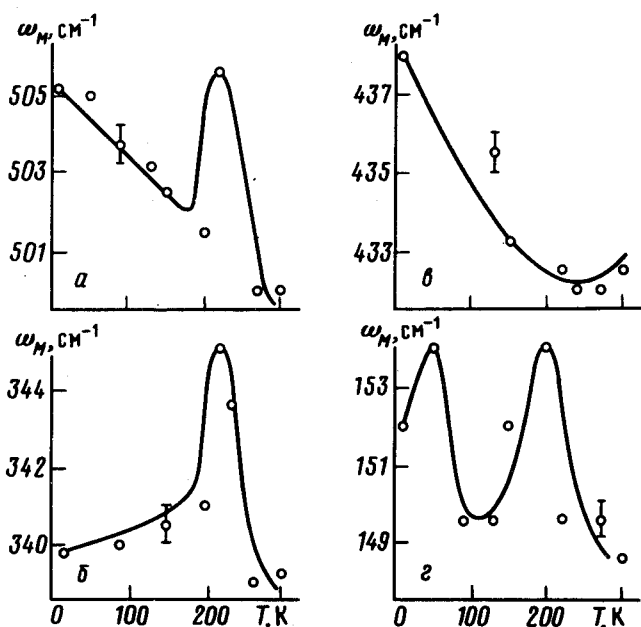


Рис. 3. Зависимость от температуры положения колебательных полос ω_M в спектре КРС. а – полоса 500 см^{-1} , б – полоса 340 см^{-1} , в – полоса 430 см^{-1} , г – полоса 150 см^{-1}

На рис. 3 приведены температурные сдвиги основных колебательных полос орторомбической фазы. Все они показывают аномальное поведение. Понижение температуры от 300 до 8 К приводит к почти линейному с температурой сдвигу $\Delta\omega$ полосы 500 см^{-1} в сторону высоких частот, на который "накладывается" скачок частоты $\Delta\omega = 5 \text{ см}^{-1}$ в той области температур, в которой в спектре КРС имеет место возгорание новых полос. За исключением аномальной области, сдвиг полосы 500 см^{-1} хорошо согласуется с приведенными в работах ^{5,6}.

Сдвиг полосы 340 см^{-1} также имеет максимум при 220 К. Сдвиг полосы 432 см^{-1} имеет минимум при 250 К, т. е. показывает "смягчение" этого колебания в аномальной области температур. Наконец, полоса 150 см^{-1} показывает сложное поведение с двумя максимумами и минимумом при 120 К, т. е. это колебание единственное, которое "чувствует" ВТСП-переход.

Наблюдающиеся аномальные сдвиги частот кристаллических колебаний и возгорание полос новых колебаний свидетельствуют о существовании нестабильности решетки в области температур 240 – 200 К. Нестабильность структуры кристалла сопровождается образованием комплексов, ответственных за колебание 640 см^{-1} и приводит также к изменению постоянных решетки. Уменьшение постоянной c следует из увеличения частоты колебания 500 см^{-1} , а уменьшение постоянной b следует из увеличения частоты колебаний 340 см^{-1} . Уменьшение постоянных b и c в орторомбической фазе при температурах близких к 200 К показали рентгенографические исследования ⁷. В той же работе при 220 К наблюдался максимум величины внутреннего трения и максимум затухания ультразвука. Эти данные указывают на наличие внутренних движений в решетке типа прыжковой диффузии в области температур 240 – 200 К, которая очень хорошо соответствует области нестабильности, определенной из спектров КРС.

Переходя к обсуждению комплекса, ответственного за колебание 640 см^{-1} , отметим, что близкие по частоте колебания содержатся в спектрах КРС BaCuO_2 при 635 см^{-1} ⁸ и La_2CuO_4 при 664 см^{-1} ⁹, где они связываются с плоскостными колебаниями CuO_4 в кислородных октаэдрах. Появление полосы 640 см^{-1} в результате неустойчивости орторомбической решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ можно отнести за счет образования октаэдрических комплексов CuO_6 вокруг Cu в позиции (1), когда две вакансии кислорода в направлении оси a заполняются. Время существования такого комплекса может быть довольно коротким. Заполнение кислородом вакансий вдоль оси a можно рассматривать как промежуточный этап между состоянием решетки с оборванными цепочками $\text{O}(1) - \text{Cu}(1) - \text{O}(1)$ и беспорядочным расположением "ушедших" кислорода при $T > 240 \text{ К}$ и состоянием упорядоченных цепочек при температурах ниже 200 К. Образование метастабильных комплексов CuO_6 согласуется с данными ЯМР ¹⁰, где в спектре при $T > 200 \text{ К}$ наблюдались ядра меди в шести – координатном окружении.

Авторы благодарны К.К.Ребане за постоянную поддержку и полезные обсуждения.

Литература

1. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H. et al. Nature, 1987, 329, 423.
2. Johnston D.C., Jacobson A.J., Newsake J.M. et al. Proc. Symp. Am. Chem. Soc., Nat. Mtg., New Orleans, LA, 1987.
3. Morioka Y., Kikuchi M., Syono Y. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L1499.
4. Cardona M., Genzel L., Liu R. et al. Sol. St. Comm., 1987, 64, 727. in press, 1988.
5. Macfarlane R.M., Rosen H., Seki H. Sol. St. Comm., 1987, 63, 831.
6. Wittlin A., Genzel L., Cardona M. et al. Sol. St. Comm., in press 1988.
7. Yentug W., Huimin S., Yinsong Z. et al. J. Phys. C., 1987, 20, L665.
8. Rosen H., Engler E.M., Strand T.C. et al. Phys. Rev., 1987, B36, 726.
9. Sugai S., Sato M., Hosoya S. Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L495.
10. Heinmaa I., Miidel V., Joon E. et al. Phys. Rev. B, in press, 1988.