Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 6, с. 389 – 394

Антиферромагнитные флуктуации в интеркалированном водой $YBa_2Cu_3O_{6.8}$

Ю. С. Поносов[1], *И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева*

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 2014 г.

Исследованы комбинационное рассеяние света фононными и электронными возбуждениями и магнитная восприимчивость интеркалированного водой $YBa_2Cu_3O_{6.8}$. Получено прямое свидетельство встраивания OH^--групп в структуру кристалла. Наблюдаемые изменения фононного спектра и появление спектра антиферромагнитных флуктуаций с увеличенной константой обменного взаимодействия предполагают локализацию носителей и подавление сверхпроводимости. Изменение резонансного поведения двухмагнонного рассеяния света свидетельствует о трансформации электронной структуры в поглотивших воду кристаллитах.

DOI: 10.7868/S0370274X14060071

Механизм сверхпроводимости в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) остается непонятым, несмотря на продолжающиеся интенсивные исследования этой проблемы. Давно предложенный кандидат на роль взаимодействия, ответственного за спаривание электронов, – антиферромагнитные спиновые флуктуации [1] – остается таковым и активно изучается в последние годы. Во многих сверхпроводящих купратах, включая допированные системы с температурами сверхпроводящего перехода $T_c \simeq (80-90)$ K, недавно удалось наблюдать высокочастотные спиновые флуктуации с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей [2]. Неясным, однако, остается ответ на вопрос о том, какой вклад вносят в механизм спаривания высокочастотные флуктуации спинов тех же самых электронов, которые участвуют в формировании сверхпроводящего состояния.

С момента появления ВТСП активно исследовалось влияние интеркаляции водорода и воды на модификацию структуры и свойств купратных соединений [3–5]. В [5–8] показано, что нестехиометрические по кислороду соединения $YBa_2Cu_3O_y$ (123) при $T \simeq (100-300)\,^\circ$C взаимодействуют с содержащимися в атмосфере отжига парами воды. При этом вода входит в структуру $YBa_2Cu_3O_y$ и приводит к ее изменению через двухстадийный процесс. Конечный продукт последнего – фаза В – представляет собой псевдо-124 фазу ($YBa_2Cu_4O_8$) [5], фрагментами которой являются двойные Cu–O-цепочки. В исследовании [5] сообщалось, что фаза А1, образующаяся на первой стадии процесса интеркаляции, обладает сверхпроводимостью с T_c, большей, чем у исходного соединения $YBa_2Cu_3O_y$. Детальное изучение процессов интеркаляции водой $YBa_2Cu_3O_y$ с помощью ядерного магнитного резонанса показало, что несверхпроводящая фаза В является антиферромагнитной [9]. Тем не менее структуры и свойства обеих фаз остаются недостаточно исследованными.

Комбинационное рассеяние света (КРС) дает информацию о локальных особенностях структуры материала через исследование его фононного спектра [10]. Кроме того, данный метод используется для изучения электронных возбуждений (в частности, магнитных [11]). В настоящем эксперименте с помощью этого метода была получена новая информация о влиянии поглощения воды на особенности кристаллической и электронной структур, а также основное состояние $YBa_2Cu_3O_{6.8}$.

Материалом для исследования являлась высокотекстурированная керамика $YBa_2Cu_3O_{6.8}$, синтезированная методом MTG (melt-textured growth) [12] в ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Заданное содержание кислорода достигалось в ходе отжига при $T \simeq 500\,^\circ$C в течение 24 ч. Гравиметрический контроль показал, что после отжига при $T \simeq 200\,^\circ$C в насыщенной парами воды атмосфере исследуемым образцом было поглощено 0.29 мас.% воды ($\simeq 0.1$ моля H_2O на 1 моль 123). При более продолжительном отжиге в течение 200 ч поглощалось 1.2 мас.% воды ($\simeq 0.4$ моля H_2O на 1 моль 123). Как будет видно из представленных ниже результатов, приведенные оценки количества поглощенной воды характеризуют только ее номинальное содержание в образцах.

[1]e-mail: ponosov@imp.uran.ru

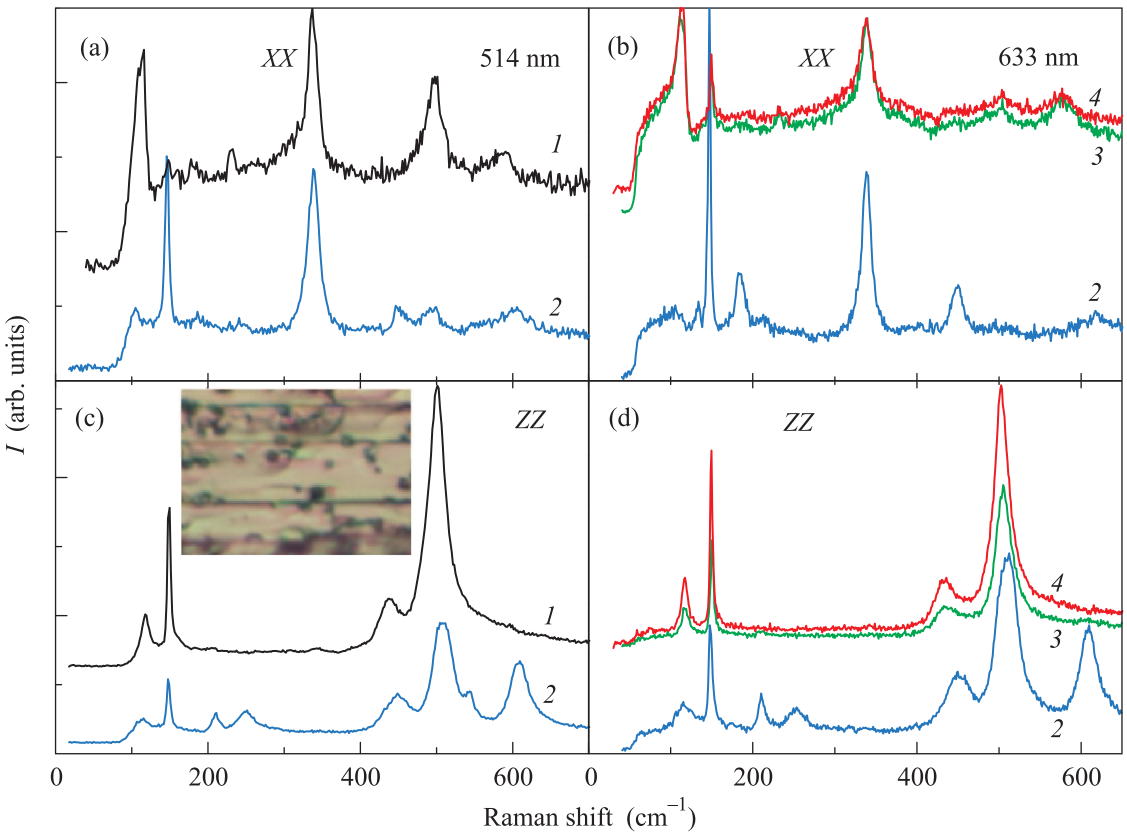

Рис. 1. Спектры КРС $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ в фононной области до (*1*) и после (*2*, *3*) интеркаляции и спектр восстановленного образца (*4*), измеренные с двумя длинами волн возбуждения в различных поляризационных геометриях при 300 К

Рамановские спектры возбуждались в квазиобратной геометрии линиями 514 нм (2.41 эВ) аргонового ионного лазера и 633 нм (1.96 эВ) гелий-неонового лазера мощностью до 0.5 мВт, сфокусированной в пятно на образце диаметром $\simeq 2$ мкм. Локальный нагрев образца в таких условиях был пренебрежимо мал. Для исключения поверхностных эффектов измерения проводились на свежесколотых поверхностях. Исследованные образцы, по существу, являлись двойникованными монокристаллами и позволяли проводить полноценные поляризационные измерения как от базисной плоскости, так и от плоскости, содержащей ось c кристалла. Как правило, измерения в различных поляризационных геометриях, XX $(A_{1g}+B_{1g})$ и ZZ (A_{1g}) (где X и Z – направления поляризации падающего и рассеянного света в базисной плоскости и вдоль оси c соответственно), проводились в одной точке торцевой грани микрокристаллов, типичный размер которых составлял $\simeq 5$–10 мкм (вставка на рис. 1). Измерения в поляризации XX, выполненные на базисной плоскости кристаллов, дали аналогичные результаты. Рассеянный свет регистрировался спектрометром RM 1000 фирмы Renishaw со спектральным разрешением $\simeq 3\,\text{см}^{-1}$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости были получены на СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 фирмы Quantum D на частоте 80 Гц при амплитуде переменного поля 4 Э.

На рис. 1 приведены КРС-спектры исходных и подвергнутых различным термообработкам образцов, измеренные в поляризациях XX и ZZ в фононной области. В поляризации XX в исходном состоянии (спектр *1* на рис. 1a) в согласии с [10] наблюдаются 4 из 5 разрешенных правилами отбора мод, соответствующие колебаниям Ba ($110\,\text{см}^{-1}$), Cu ($147\,\text{см}^{-1}$), плоскостного, $O_{2,3}$ ($338\,\text{см}^{-1}$), и апикального, O_4 ($496\,\text{см}^{-1}$) кислорода. Кроме того, наблюдаются еще по меньшей мере три пика: на 185, 233 и $585\,\text{см}^{-1}$. Их появление связано с нарушениями правил отбора вследствие нестехиометрии по кислороду, приводящей к активности запрещенных колебаний цепочечного кислорода O_1 [10, 13, 14]. В поляризации ZZ, помимо колебаний Ba ($117\,\text{см}^{-1}$) и Cu ($147\,\text{см}^{-1}$) , имеются только моды, соответствующие колебаниям плоскостного ($436\,\text{см}^{-1}$) и апикального ($499\,\text{см}^{-1}$) кислородов (спектр *1* на рис. 1c).

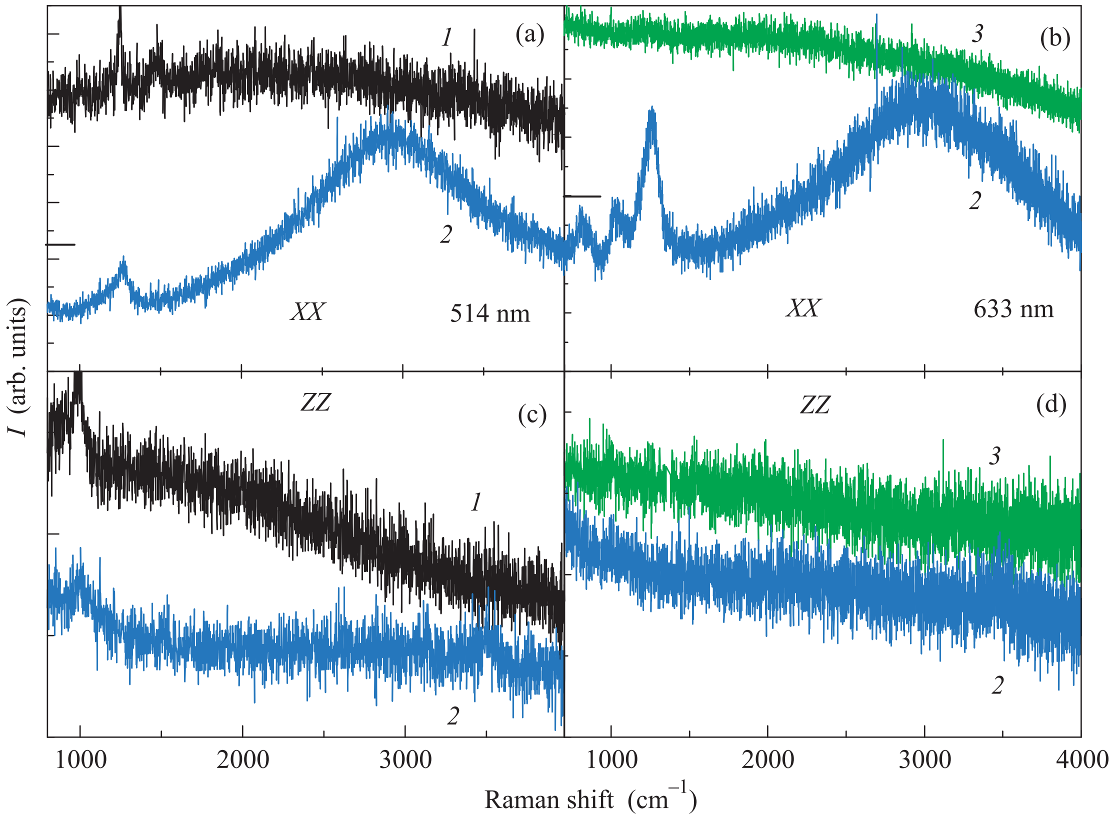

Рис. 2. Спектры КРС $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ в высокочастотной области до (*1*) и после (*2*, *3*) интеркаляции, измеренные с двумя длинами волн возбуждения в различных поляризационных геометриях при 300 K. Спектры *1* на панели a и *3* на панели b сдвинуты вверх

После обработки в атмосфере, насыщенной парами воды, наблюдались спектры двух типов, одинаковые в образцах с различным номинальным содержанием воды. В некоторых кристаллитах были обнаружены существенные изменения спектров (спектры *2* на рис. 1) по сравнению с исходными. В поляризации XX существенно изменилось соотношение интенсивностей мод, отвечающих за колебания Ba и Cu. Такое соотношение интенсивностей этих мод характерно для антиферромагнитной фазы с низким содержанием кислорода ($y \simeq 6.0$) [10, 13, 15]. Следует отметить также и уменьшение асимметрии линии B_{1g} на 338 см$^{-1}$, обусловленной интерференцией фонона и электронного континуума и указывающей на сильное электрон-фононное взаимодействие. В обработанном образце эта линия становится симметричной, свидетельствуя об изменении данного взаимодействия. Интенсивность линии колебаний апикального кислорода существенно уменьшается в обеих поляризациях. Также наблюдается значительный сдвиг энергии запрещенных колебаний цепочечного кислорода O_1 с 585 до 605 см$^{-1}$ в XX-спектре. В поляризации ZZ значительно увеличиваются частоты колебаний плоскостного (с 436 до 450 см$^{-1}$) и апикального (с 499 до 507 см$^{-1}$) кислородов. Форма последней A_{1g}-линии лучше описывается двумя лоренцианами с частотами 502 и 513 см$^{-1}$, что предполагает ее расщепление вследствие изменения локальной координации. Заметное смягчение и уширение демонстрирует линия колебаний Ba. Кроме того, появляются новые линии на 209, 250, 543 и 605 см$^{-1}$.

В области более высоких частот после обработки в атмосфере, насыщенной парами воды, в поляризации XX (спектры *2* на рис. 2 a и b) появилась широкая полоса на частоте $\omega \simeq 2950$ см$^{-1}$, характерная для двухмагнонного рассеяния в антиферромагнитной фазе с низким содержанием кислорода. Энергия этого рассеяния антиферромагнитными спиновыми флуктуациями ближнего порядка $\omega \simeq 2.7J$ [11, 16, 17] позволяет оценить константу обменного взаимодействия J из спектра КРС. В антиферромагнитных составах 123 частота данной полосы равна $\simeq 2700$ см$^{-1}$ [11]. Энергия спиновых возбуждений в интеркалированном образце почти на 10 % превосходит соответствующую энергию в образцах с низким содержанием кислорода. Последнее означает увеличение константы обменного взаимодействия Cu–O–Cu в плоскостях CuO_2. Частота двухмагнонного пика лишь несколько возрастает при гелиевых температурах (до 3100 см$^{-1}$) без заметного увеличения ширины линии. Это предполагает антиферромагнитное упорядочение в поглотивших воду кристаллитах при 300 K. Двухмагнонное рассеяние света наблюдается на той же самой энергии и имеет сравнимую интенсивность при возбуждении обеими использованными длинами волн. Отметим, что в антиферромагнитных составах 123 это рассеяние имеет сильный резонанс для энергий возбуждения в области 2.6–2.7 эВ [16] и практически не наблюдается при возбуждении на 1.96 эВ (633 нм). Кроме того, обращает на себя внимание высокая интенсивность магнитного рассеяния, составляющая более половины таковой в несверхпроводящем антиферромагнитном образце с содержанием кислорода $y \simeq 6.3$.

Только в поляризации ZZ появилась слабая линия в области $\omega \simeq 3500$ см$^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям O–H-связи (рис. 3). Насколько нам из-

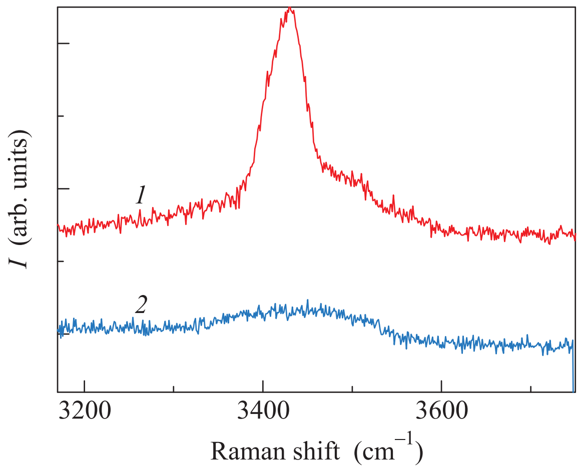

Рис. 3. Спектры КРС в области O–H валентных колебаний для интеркалированных образцов $YBa_2Cu_3O_y$ с $y \simeq 6.3$ (*1*) и 6.8 (*2*) (время накопления последнего увеличено в 10 раз)

вестно, это первое прямое наблюдение присутствия гидроксил-иона в структуре 123. Оно указывает на то, что по меньшей мере часть поглощенной воды входит в кристалл в такой форме. Отсутствие линии 3500 см$^{-1}$ в поляризации XX свидетельствует о направлении связи O–H вдоль оси c кристалла. Следует отметить, что на два порядка более интенсивный спектр наблюдался нами в интеркалированных образцах 123 с более низким содержанием кислорода, $y \simeq 6.3$ (он также показан на рис. 3). Ширины линий, обусловленных валентными колебаниями OH^--групп, в случае состава $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ довольно велики, что свидетельствует о сильном взаимодействии гидроксил-ионов с решеткой.

Измерения спектров КРС при низких температурах не обнаружили существенного перераспределения интенсивности низкочастотного электронного рассеяния света при охлаждении от 100 до 10 K. Практически не изменились частота и ширина фонона на 338 см$^{-1}$, на перенормировку собственных энергий которого сильно влияет изменение спектра электронных возбуждений в сверхпроводящем состоянии при оптимальном легировании [10, 18]. Это указывает на исчезновение сверхпроводимости в кристаллитах, поглотивших воду.

Детальные исследования обоих интеркалированных образцов обнаружили, что, кроме кристаллитов, имеющих измененные спектры, в них присутствуют кристаллиты, обладающие спектром, характерным для исходного образца 123, но с несколько увеличенным содержанием кислорода (частота линии колебаний апикального кислорода увеличивается по сравнению с исходным образцом с 499 до 503 см$^{-1}$, а линия колебаний цепочечного кислорода смягчается до 575 см$^{-1}$). Спектры КРС таких кристаллитов при возбуждении линией 633 нм показаны вместе со спектрами восстановленного с помощью высокотемпературного отжига после интеркаляции до $y \simeq 6.9$ образца 123 на рис. 1b и d и 2b и d (*3*, *4*). Вместе с тем в ZZ-спектрах этих кристаллитов присутствуют очень слабоинтенсивные полосы на 210 и 605 см$^{-1}$. В них не наблюдаются высокочастотные колебания OH^--групп и двухмагнонное рассеяние света. Это указывает на неоднородное поглощение воды образцами и возможное существование в них промежуточной фазы с повышенной T_c. Об этом свидетельствуют и измерения магнитной восприимчивости. Они демонстрируют, что после первой низкотемпературной обработки в атмосфере, насыщенной парами воды, $T_{c\,\max}$ повышается с 82 до 88 K, хотя общий объем сверхпроводящей фазы уменьшается (рис. 4). Аналогичные результаты были получены ранее [5, 9, 19]. Рост номинального количества поглощенной воды до 1.2 % приводит к дальнейшему снижению доли сверхпроводящей фазы, хотя часть образца все еще имеет $T_c \simeq 80$ K.

Часть изменений фононного спектра в кристаллитах, поглотивших воду, формально указывает на тенденцию перехода к системе с малым содержанием кислорода, являющейся антиферромагнетиком. Вместе с тем, как достоверно установлено, частота колебаний апикального кислорода очень сильно зависит от содержания кислорода и может служить

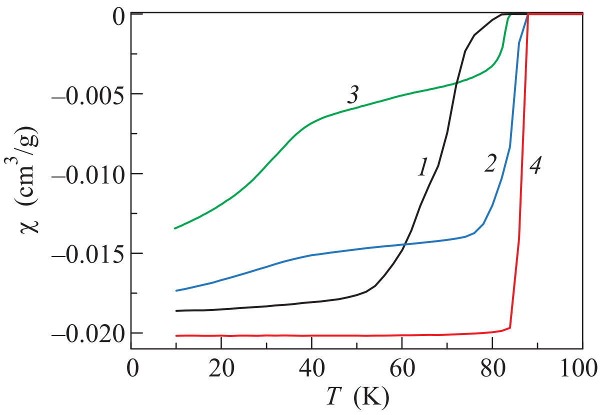

Рис. 4. Магнитный отклик исходного (*1*), интеркалированных (0.29 % воды – *2* и 1.2 % воды – *3*) образцов $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ и восстановленного образца $YBa_2Cu_3O_{6.9}$

своеобразной мерой его количества в образце [10]. Рост частоты этого колебания указывает на увеличение содержания кислорода. Поэтому следует предположить, что увеличение интенсивности линии колебаний меди (147 см$^{-1}$), уменьшение асимметрии B_{1g}-линии на 338 см$^{-1}$ и увеличение частоты колебаний плоскостного кислорода до 450 см$^{-1}$ [20] могут быть обусловлены уменьшением экранирования вследствие не изменения числа носителей, а их локализации при внедрении OH^--групп в структуру кристалла. Об этом свидетельствуют уменьшение интенсивности электронного фона в низкочастотной области XX-спектра и появление антиферромагнитных флуктуаций в высокочастотном спектре (рис. 1 и 2).

Появление новых линий в ZZ-спектре, по-видимому, свидетельствует об изменениях локальной структуры кристалла. Аналогичные изменения фононного спектра наблюдались ранее при исследовании гидрирования и гидротирования 123 [5, 20, 21]. В указанных работах было высказано предположение о том, что появление новых линий, 250 и 605 см$^{-1}$, может свидетельствовать о появлении в структуре кристалла фрагментов структуры 124, для которой эти линии оказываются разрешенными из-за наличия двойных цепочек Cu(1)–O(1). Именно этот факт послужил подтверждением предложенных моделей структур A1- и B-фаз [5], наблюдавшихся при интеркаляции воды в $YBa_2Cu_3O_y$. Наблюдаемое нами уменьшение интенсивности линии колебаний апикального кислорода и ее расщепление на два пика предполагают изменение локального окружения O_4. Значительное уширение линии колебаний бария также указывает на существенные изменения локальной структуры в плоскости Ba–O(4).

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о встраивании ионов OH^- в структуру кристалла, вероятно в плоскость цепочек Cu–O либо в позиции апикального кислорода. Уменьшение интенсивности низкочастотного электронного континуума вместе с исчезновением сверхпроводимости может указывать на локализацию носителей, поскольку их количество при интеркаляции не уменьшается. Электронная структура сформировавшейся фазы отличается от антиферромагнитных фаз 123 с низким содержанием кислорода. На это указывает существенный рост интенсивности двухмагнонного рассеяния при возбуждении на энергии 1.96 эВ, свидетельствующий о появлении промежуточных состояний для процесса резонансного КРС-рассеяния спиновыми корреляциями на более низких энергиях, чем в случае низкокислородных фаз 123. Можно предположить, что указанное явление связано с формированием новой зоны внутри щели переноса заряда либо с уменьшением ее величины [22, 23]. Это может послужить причиной увеличения константы обменной связи в интеркалированных образцах, поскольку данная тенденция не может быть объяснена изменением расстояний Cu–O в плоскостях (3.86 Å для $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ и 3.863 Å для интеркалированного образца). Другая возможная причина – изменение углов связей Cu–O–Cu в плоскостях CuO_2. Оно может быть обусловлено взаимодействием с высокочастотными колебаниями OH^--групп вдоль оси кристалла, формирующим зону локальных фононных возбуждений.

Наблюдаемое снижение диамагнитного отклика после обработки во влажной атмосфере связано с увеличением количества несверхпроводящей фазы, которая проявляет спиновые корреляции или даже является антиферромагнитной [9]. Обнаруженное неоднородное поглощение воды исследованными образцами позволяет предположить, что часть кристаллитов после интеркаляции обладает искаженной структурой 123 с повышенным содержанием кислорода. Это может объяснить увеличение $T_c^{\max}$ в обработанных образцах. Структура и электронные свойства таких кристаллитов требуют более детального изучения.

Итак, в настоящей работе методом КРС подтверждено внедрение OH^--ионов в структуру кристалла $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ и определено направление O–H-связи, параллельное оси кристалла. Интеркаляция приводит к формированию несверхпроводящей фазы с высоким содержанием кислорода, проявляющей антиферромагнитные корреляции с увеличенной константой обменного взаимодействия Cu–O–Cu в спектрах КРС. В электронной структуре этой фазы, в отличие от антиферромагнитных составов 123 с низким содержанием кислорода, появляются состояния внутри щели переноса заряда.

Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН А.В. Королеву за проведение измерений магнитной восприимчивости. Ю.С. Поносов признателен С.В. Стрельцову за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН # 12-П-2-1015 и РФФИ (проект # 14-02-00952).

---

1. A. P. Kampf and W. Brenig, Z. Phys. B: Condens. Matter **89**, 313 (1992); A. P. Kampf, Phys. Rep. **249**, 219 (1994).
2. M. Le. Tacon, G. Ghiringhelli, J. Chaloupka, M. M. Sala, V. Hinkov, M. W. Haverkort, M. Minola, M. Bakr, K. J. Zhou, S. Blanco-Canosa, C. Monney, Y. T. Song, G. L. Sun, C. T. Lin, G. M. De Luca, M. Salluzzo, G. Khaliullin, T. Schmitt, L. Braicovich, and B. Keimer, Nature Physics **7**, 725 (2011).
3. T. Hirata, Phys. Stat. Sol. **2**, 227 (1996).
4. Yu. M. Baikov and S. E. Nikitin, Solid State Ionics **86-88**, 673 (1996).
5. W. Gunther and R. Schollhorn, Physica C **271**, 241 (1996); W. Gunther, R. Schollhorn, H. Siegle, and C. Thomsen, Sol. State Ionics **84**, 23 (1996); W. Gunther, R. Schollhorn, and M. Epple, Philos.Mag. A **79**, 449 (1999).
6. A. V. Dooglav, A. V. Egorov, I. R. Mukhamedshin, A. V. Savinkov, H. Alloul, J. Bobroff, W. A. MacFarlane, P. Mendels, G. Collin, N. Blanchard, and P. G. Picard, Письма в ЖЭТФ **69**, 739 (1999).
7. И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева, ФММ **112**, 134 (2011).
8. И. Б. Бобылев, Н. А. Зюзева, ФТТ **55**, 855 (2013).
9. A. V. Dooglav, A. V. Egorov, I. R. Mukhamedshin, A. V. Savinkov, H. Alloul, J. Bobroff, W. A. MacFarlane, P. Mendels, G. Collin, N. Blanchard, P. G. Picard, P. J. C. King, and J. Lord, Phys. Rev. B **70**, 054506 (2004).
10. C. Thomsen and M. Cardona, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors*, ed. by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1989), v. I, p. 409.
11. K. B. Lyons, P. A. Fleury, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **60**, 732 (1988).
12. V. V. Petrykin, E. A. Goodilin, J. Hester, E. A. Trofimenko, M. Kakihana, N. N. Oleynikov, and Y. D. Tretyakov, Physica C **340**, 16 (2000).
13. Yu. S. Ponosov, G. A. Bolotin, and N. M. Chebotaev, Phys. Lett. A **146**, 551 (1990) .
14. Ю. С. Поносов, Г. А. Болотин, О. В. Гурин, Н. М. Чеботаев, А. А. Самохвалов, С. В. Наумов, Письма в ЖЭТФ **48**, 380 (1988).
15. G. Burns, F. H. Dacol, C. Field, and F. Holtzberg, Phys. C **181**, 37 (1991).
16. G. Blumberg, M. Kang, M. V. Klein, K. Kadowaki, and C. Kendziora, Science **278**, 1427 (1997).
17. A. V. Chubukov and D. M. Frenkel, Phys. Rev. Lett.**74**, 3057 (1995); Phys. Rev. B **52**, 9760 (1995).
18. S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, and N. Hayamizu, Phys. Rev. B **68**, 184504 (2003).
19. И. Б. Бобылев, С. В. Сударева, Н. А. Зюзева, Т. П. Криницина, А. В. Королев, Ю. В. Блинова, Е. П. Романов, ФММ **98**, 59 (2004).
20. V. G. Hadjiev, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, and L. N. Bozukov, Physica C **171**, 257 (1990).
21. A. Richter, G. Irmer, G. Kessler, M. Panzner, and K. Herzog, J. Alloys and Comp. **187**, 59 (1992).
22. S. L. Cooper, D. Reznik, A. Kotz, M. A. Karlow, R. Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, J. Giapintzakis, D. M. Ginsberg, B. W. Veal, and A. P. Paulikas, Phys. Rev. B **47**, 8233 (1993).
23. Ю. С. Поносов, Л. В. Номерованная, Г. А. Болотин, А. А. Махнев, ФТТ **36**, 3332 (1994).