Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 564–567

Особенности динамики кристаллической решетки слоистых ВТСП купратов и родственных соединений

П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Иродова

РНЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. И. В. Курчатова, 1
E-mail: parshin@rau.kiae.su

Методом неупругого рассеяния нейтронов исследованы спектры колебаний кристаллической решетки и парциальные спектры колебаний атомов меди для соединений гомологического ряда висмутовых ВТСП купратов и родительской фазы $CaCuO_2$. Сделан вывод, что основные силовые взаимодействия атомов в блоках $-Ca-CuO_2-$ и $-BiO-SrO-$ сохраняются во всем ряду, а динамическое поведение атомов меди в основном определяется их ближайшим окружением — атомами кислорода в слое $-CuO_2-$.

Методом непружнього розсіяння нейтронів досліджено спектри коливань кристалічної гратки та парціальні спектри коливань атомів міді для сполук гомологічного ряду вісмутових ВТНП купратів і батьківської фази $CaCuO_2$. Зроблено висновок про те, що основні силові взаємодії атомів у блоках $-Ca-CuO_2-$ і $-BiO-SrO-$ збережуються в усьому ряді, а динамічна поведінка атомів міді в основному обумовлюється їх найближчим оточенням — атомами кисню у шарі $-CuO_2-$.

Введение

Как известно [1], составляющие гомологический ряд висмутовые купраты $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ (n = 1, 2, 3) в кристаллографическом отношении представляют собой блочные структуры, состоящие из чередующихся слоев типа каменной соли $-BiO-SrO-$ и дефектного по кислороду перовскита $-Ca-CuO_2-$. В то же время различие межатомных расстояний внутри блоков и между ними незначительно и, казалось бы, не дает оснований для их пространственного обособления. Остается предположить, что эти блоки выделены силовым взаимодействием. Идея выделения структурных элементов (но не блоков, а отдельных слоев) вследствие анизотропии силового взаимодействия была высказана также в работах [2–4], где на основании анализа оптических спектров авторы пришли к заключению о квазидвухмерности фононной подсистемы в перовскитоподобных соединениях. Метод неупругого рассеяния нейтронов, в отличие от оптической спектроскопии, позволяет исследовать весь спектр колебаний кристаллической решетки, не ограничиваясь только фононами в центре зоны Бриллюэна.

Другим аспектом блочно-слоистого строения висмутовых ВТСП купратов является наличие универсального ответственного за сверхпроводящие свойства структурного элемента — слоев $-CuO_2-$. Очевидно, исследование колебаний отдельных атомов, составляющих эти слои, представляет самостоятельный интерес. Прямым методом, позволяющим провести такое исследование, является метод изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов [5–7].

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров тепловых возбуждений кристаллической решетки соединений гомологического ряда $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ (n = 1, 2, 3), полученных методом неупругого рассеяния нейтронов, в том числе с использованием изотопического контраста.

Эксперимент

В работе изучались керамические образцы
$(Bi_{0,9}, Pb_{0,1})_2Sr_2CuO_{6+y}$ (2201),
$(Bi_{0,9}Pb_{0,1})_2Sr_2Ca_{1,1}Cu_{2,15}O_{8+y}$ (2212),
$(Bi_{0,9}, Pb_{0,18})_2Sr_2Ca_{2,2}Cu_{3,25}O_{10+y}$ (2223) и
$Ca_{0,86}Sr_{0,14}CuO_2$ (0011), а также по два образца каждой из фаз 2201, 2212 и 2223, обогащенных изотопами Cu^{65} (сечение рассеяния нейтронов σ = 14,5 барн) или Cu^{63} (σ = 5,2 барн).

Эксперименты по измерению времени пролета нейтронов были выполнены при комнатной температуре на спектрометре с источником холодных нейтронов [8]. Результаты обработаны в некоге-

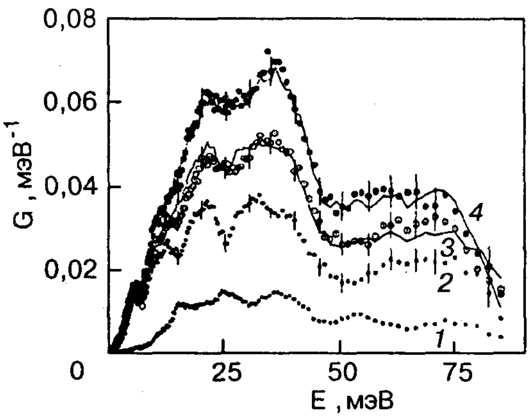

Рис. 1. Нейтронновзвешенные спектры колебаний кристаллической решетки для $CaCuO_2$ (*1*), Bi-2201 (*2*), Bi-2212 (*3*) и Bi-2223 (*4*). Точки — эксперимент, сплошными линиями обозначены модельные спектры для фаз 2212 и 2223, полученные как суммы экспериментальных спектров соответственно 2201 + 0011 и 2212 + 0011.

рентном однофононном приближении для получения нейтронновзвешенных спектральных распределений колебаний решетки $G(E)$ (рис. 1):

$$G(E) = \sum_i g_i(E) \exp(-2W_i)\, \sigma_i / M_i \,, \qquad (1)$$

где σ_i, M_i, W_i, $g_i(E)$ — соответственно сечение рассеяния нейтронов, масса, тепловой фактор Дебая—Уоллера и парциальный спектр колебаний для i-го атома (связанный с фононным спектром соотношением $g(E) = \sum_i g_i(E)$); суммирование проводится по всем атомам примитивной ячейкой. Нормировка $G(E)$ сделана в предположении, что факторы Дебая—Уоллера в (1) зависят от энергии и невелики (в этом случае площадь под кривой $G(E)$ совпадает с интегральной рассеивающей способностью элементарной ячейки $\Sigma\sigma_i/M_i$ в неупругом процессе). Для восстановления парциального спектра колебаний атомов меди $g_{Cu}(E)$ было использовано то, что он входит в $G(E)$ с весовым множителем, зависящим от σ_{Cu}, величина которого определяется и изотопическим составом.

Обсуждение результатов

Из соотношения (1) очевидно, что измеренные спектры $G(E)$ могут рассматриваться как нейтронновзвешенные распределения колебаний атомов в блоках 0011, 2201, 2212 и 2223. Первые два блока структурно независимы, а два других являются их производными в том смысле, что могут быть составлены, например, следующим образом: 2212 = 2201 + 0011 и 2223 = 2212 + 0011. Эти соотношения в целом выполняются для измеренных нами спектров (см. рис. 1). Как видно на рис. 1, различия между спектром для фазы 2212 и суммой спектров фаз 2201 и 0011 проявляются лишь в некоторых областях; еще меньшие различия наблюдаются при моделировании спектра фазы 2223 как суммы спектров фаз 2212 и 0011. Это означает, что спектральное распределение колебаний атомов в блоке $-Ca-CuO_2-$ практически не изменяется при встраивании его в структуру каждого последующего соединения гомологического ряда. Поэтому можно заключить, что величины основных силовых взаимодействий атомов в блоке $-Ca-CuO_2-$ сохраняются в пределах этого ряда и слабо зависят от окружения. Из факта аддитивности спектров $G(E)$ также следует, что сохраняются основные силовые взаимодействия в блоке $-BiO-SrO-$, тогда как межблочное взаимодействие ослаблено.

В то же время блоки $-Ca-CuO_2-$ и $-BiO-SrO-$ нельзя считать полностью изолированными, поскольку различия измеренных и модельных спектров все же имеются и, в первую очередь, в области малых энергий, где основной вклад дают длинноволновые колебания и в наибольшей степени проявляется межблочное взаимодействие.

В целом же кристаллографическое представление о блочном строении висмутовых керамик получает подтверждение на уровне силового межатомного взаимодействия.

Для выяснения характера силового взаимодействия атомов в слоях $-CuO_2-$ были использованы парциальные спектры колебаний атомов меди (рис. 2,*а,б,в*), полученные как разность обобщенных спектров для образцов, обогащенных изотопами Cu^{65} и Cu^{63}. Обращает на себя внимание сходство парциальных спектров для фаз 2201 и 2212, а также для ранее измеренных спектров колебаний атомов меди в La_2CuO_4 [9] и таллиевом аналоге фазы 2212 [10]. Что касается спектра для 2223, то в нем имеется принципиальное отличие: плотность состояний сдвинута в область малых энергий, хотя граничная энергия не изменяется. Возможную интерпретацию этих фактов дает анализ кристаллических структур этих фаз (рис. 2,*г,д,е*).

Во всех трех структурах 2201, 2212 и 2223 ближайшее окружение атомов меди практически одинаково [11] и в первом приближении представляет собой квадрат из атомов кислорода в плоскости $-CuO_2-$ с расстояниями Cu–O около 1,9 Å. Такая же ситуация имеет место в родственной 2201 фазе La_2CuO_4 и Tl-2212. Различия возникают во второй координационной сфере и определяются уже окружением самих плоскостей $-CuO_2-$. В 2201 и La_2CuO_4 это окружение симметрично, и для каждого атома меди состоит из двух равноудаленных (на расстояния около 2,5 Å) атомов кислорода, так что в целом, в совокупности с первой координационной сферой, получается октаэдр

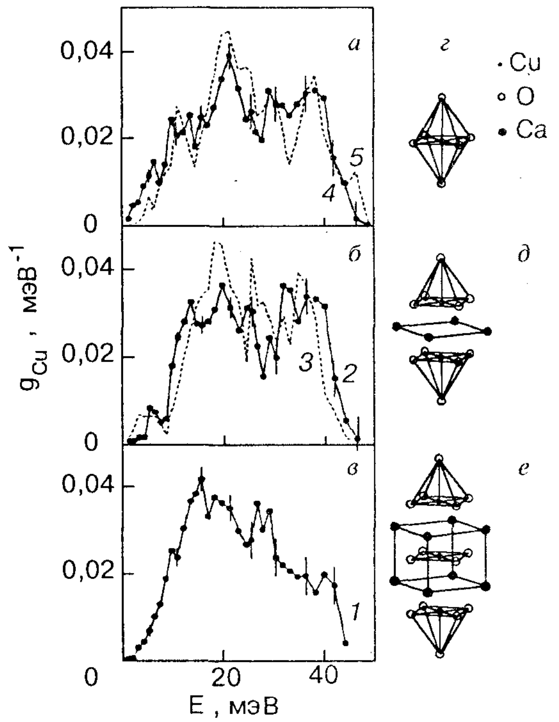

Рис. 2. Парциальные спектры колебаний атомов меди в фазах Bi-2223 (*1*) (*в*), Bi-2212 (*2*), Tl-2212 (*3*) (*б*) [10], Bi-2201 (*4*) и La_2CuO_4 (*5*) (*а*) [9], площади под спектрами равны единице. Окружение атомов меди в фазах 2201 (*г*), 2212 (*д*), 2223 (*е*).

(рис. 2,*г*). В 2212 один из этих атомов замещен четырьмя атомами кальция, составляющими квадрат (параллельный плоскости $-CuO_2-$) и расположенными на заметно бо́льших расстояниях (около 3,2 Å) от атома меди (рис. 2,*д*). В 2223 две трети атомов меди сохраняют такую же координацию, как в 2212, а одна треть имеет во второй сфере только атомы кальция, образующие квадратную призму (рис. 2,*е*).

В свете изложенного, получает естественное объяснение сходство парциальных спектров для фаз 2201 и La_2CuO_4 (рис. 2,*а*), равно как для Bi-2212 и Tl-2212 (рис. 2,*б*), с попарно одинаковой координацией атомов меди. Далее, из сходства этих пар спектров между собой можно заключить, что динамическое поведение атомов меди в основном определяется силовым взаимодействием с ближайшими соседями, расположение которых одинаково во всех фазах. Выделенное положение спектра для 2223 (рис. 2,*в*) следует, по-видимому, отнести за счет вклада окружения, следующего за ближайшим, причем этот вклад наиболее сильный именно в фазе 2223. Только здесь имеются атомы меди (и доля их весьма велика) с принципиально иной координацией во второй сфере, состоящей исключительно из атомов кальция. Бо́льшая (по сравнению с кислородом) масса атомов кальция и их удаленность от атомов меди объясняют наблюдаемое смягчение парциального спектра колебаний атомов меди в фазе 2223.

Основные результаты и выводы

1. Измерены спектры тепловых колебаний кристаллической решетки и парциальные спектры колебаний атомов меди в перовскитоподобных соединениях гомологического ряда $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$.

2. Из анализа силового межатомного взаимодействия получено подтверждение кристаллографических представлений о блочном строении висмутовых купратов. Сделан вывод о слабости взаимодействия между структурными блоками $-BiO-SrO-$ и $-Ca-CuO_2-$, составляющими их кристаллическую решетку.

3. Показано, что динамическое поведение атомов меди в слоях $-CuO_2-$ определяется взаимодействием в первых двух координационных сферах.

Исследования, представленные в данной статье, стали возможны благодаря их поддержке Международным научным фондом и Правительством Российской Федерации, грант N JK1100, и выполнены в рамках Государственных программ «Высокотемпературная сверхпроводимость», проект 93161 и «Нейтронные исследования вещества», проект 2–12.

1. A. Santoro, F. Beech, M. Marezio, and R. J. Cava, *Physica* **C156**, 693 (1988).
2. А. А. Буш, И. Н. Гончарук, Ю. Э. Китаев, М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков, Р. А. Эварестов, *ЖЭТФ* **102**, 1587 (1992).
3. Yu. E. Kitaev, M. F. Limonov, A. G. Panfilov, R. A. Evarestov, and A. P. Mirgorodsky, *Phys. Rev.* **B49**, 9933 (1994).
4. Ю. Э. Китаев, М. Ф. Лимонов, А. П. Миргородский, А. Г. Панфилов, Р. А. Эварестов, *ФТТ* **36**, 865 (1994).
5. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, О. Е. Парфенов, А. А. Чернышев, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 380 (1990).
6. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, И. Э. Грабой, А. Р. Кауль, *СФХТ* **2**, 29 (1989).
7. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, П. И. Солдатов, *ЖЭТФ* **101**, 750 (1992).
8. М. Г. Землянов, А. Е. Головин, С. П. Миронов, Г. Ф. Сырых, Н. А. Черноплеков, Ю. Л. Шитиков, *ПТЭ* **N5**, 34 (1973).
9. М. Г. Землянов, И. В. Крылов, П. П. Паршин, П. И. Солдатов, *ЖЭТФ* **104**, 2538 (1993).
10. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Иродова, В. И. Ожогин, Н. С. Толмачева, Л. Д. Шустов, *ФТТ* **36**, 1155 (1994).
11. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1661 (1988).

On lattice dynamics of layered HTS cuprates and related compounds

P. P. Parshin,
M. G. Zemlyanov, and A. V. Irodova

Vibrational spectra of crystal lattice and partial vibrational spectra of copper atoms in the compounds of the bismuth homologous series of HTS cuprates and in the parent phase $CaCuO_2$ have been investigated by the neutron inelastic scattering. It is shown that the main force atomic interactions in the $-Ca-CuO_2-$ and $-BiO-SrO-$ blocks of the compounds are conserved. The dynamical behavior of the copper atoms is defined mainly by their interaction with the nearest oxygen atoms in the $-CuO_2-$ layer.