

УДК 537.312.62

© 1991

**ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ**  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$   
**В СТЕКЛООБРАЗНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ**  
**(СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ) СОСТОЯНИИ**

*В.А. Рыжов, В.А. Берштейн, Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин*

Получены длинноволновые ИК спектры новой системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$  в стеклообразном и поликристаллическом состоянии, в том числе в сверхпроводящем (при 80 К). Показаны эффекты «смягчения» изгибных колебательных мод в медь-кислородных плоскостях при переходе к сверхпроводящему состоянию и оценена величина энергетической щели  $2\Delta \approx 3kT_c$ , относительно близкая к предсказываемой теорией БКШ.

Наряду с открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в системах  $\text{La}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ ,  $T_c \approx 30$  К [1] и  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ ,  $T_c \approx 90$  К [2] она была обнаружена также в других системах, в частности в ряде составов системы  $\text{Bi}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ ,  $T_c \approx 80-85$  и  $107-115$  К [3]. Последние при достаточно высокой скорости закалки расплавов ( $\geq 10^3$  град/с) удается получить в виде стеклообразных диэлектриков; их термообработка в окислительной атмосфере приводит к сверхпроводящему состоянию [3-7].

Ранее была показана возможность получения расплавов ВТСП — оксидных соединений методом прямого индукционного плавления в холодном контейнере (ХК) [8]. Путем закалки расплавов в изложницу типа «клин» был получен ряд составов новой системы  $\text{Bi}-\text{Si}-\text{Ca}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  в виде стекол толщиной 0.5—3 мм [9]. Термическая обработка этих стекол в окислительной атмосфере (на воздухе) позволила наблюдать на оксидном материале неизменного катионного состава наряду с эволюцией структуры последовательность превращений в ряду диэлектрик—полупроводник—металл—сверхпроводник.

Спектроскопия в далекой ИК области ( $\sim 50-500$  см<sup>-1</sup>), как показано на системах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [10-13], позволяет получить определенную информацию о механизме ВТСП, в частности, о структурных элементах, ответственных за сверхпроводимость, а также оценить величину энергетической щели, характеризующую переход в сверхпроводящее состояние.

В данной работе были получены длинноволновые ИК спектры системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$  в виде стекла и поликристаллического материала и для сравнения спектры иттриевой системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в орторомбической, сверхпроводящей фазе и тетрагональной несверхпроводящей фазе. Bi-содержащий образец был получен прямым индукционным плавлением по методике [8, 9] и закалкой в виде стекла. Кристаллизация образца производилась путем отжига в течение 1 и 10 ч при 700 °С; 10-часовой отжиг позволял получить ВТСП с  $T_c \approx 80$  К.

Спектры отражения измерялись на длинноволновом спектрофотометре FIS-21 Hitachi с соответствующей приставкой (угол падения 10°). При записи спектров соблюдались условия, необходимые для корректной их регистрации; за 100 % отражения принималось отражение от алюминированного зеркала. Приставка отражения не позволяла, однако, произ-

водить измерения спектров при низких температурах. Поэтому для оценки изменений в спектре  $\text{Vi}$ -содержащего образца при переходе через  $T_c$  измерялись также его спектры пропускания при различных температурах (80, 100, 293 К). При этом частицы размером до 10 мкм запрессовывались в полиэтилен в весовом соотношении 1 : 25. При анализе этих спектров следует учитывать их отличие от спектров отражения, а также значительный вклад рассеянного света на высоких частотах. Из спектров пропускания вычитался спектр чистого полиэтилена.

На рис. 1 приведены полученные спектры отражения орторомбической и тетрагональной фаз системы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . В спектре орторомбической фазы ( $\delta \approx 0.1$ ) наблюдаются пики отражения при  $\sim 150, 193, 270, 310$  и  $575 \text{ см}^{-1}$ . Их отнесение может быть сделано, например, на основе работы [10],

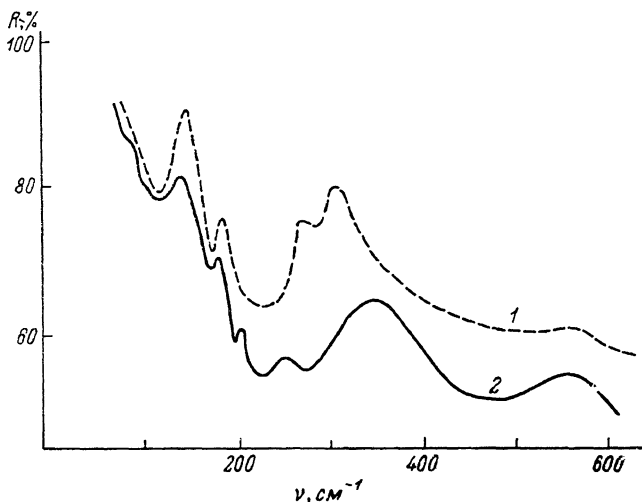


Рис. 1. Спектры отражения орторомбической (1) и тетрагональной (2) фаз поликристаллического  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

в которой проведен расчет динамики этой кристаллической решетки. В этой связи пик  $150 \text{ см}^{-1}$  отвечает колебанию  $\text{Cu} 1-04$  (в медькислородных цепочках), расчет дает  $153 \text{ см}^{-1}$ . Пик  $193 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесен к колебанию атома иттрия. Дублет при  $270$  и  $310 \text{ см}^{-1}$  соответствует изгибным колебаниям  $\text{O}2-\text{Cu}2-\text{O}3$  в медькислородных плоскостях (давидовское расщепление для фонона, имеющего по расчету частоту  $276 \text{ см}^{-1}$ ). Пик отражения  $575 \text{ см}^{-1}$  также характеризует медькислородные колебания, однако он недостаточно характеристичен: расчет дает частоты  $540$  и  $520 \text{ см}^{-1}$  для колебаний  $\text{O}2-\text{Cu}2-\text{O}3$  в плоскостях и  $\text{Cu}1-04$  в цепочках [10].

В спектре отражения тетрагональной фазы этой системы соответствующие пики расположены при  $147, 188$  и  $586 \text{ см}^{-1}$  и вместо дублета  $270$  и  $310 \text{ см}^{-1}$  наблюдается пик при  $247 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, появляется интенсивный пик при  $354 \text{ см}^{-1}$ , связанный с колебаниями мостикового кислорода  $\text{O}4$ .

В работах [12-14] было обнаружено, что в системах  $\text{M}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) при понижении температуры ниже  $T_c$  пики дублета  $270-310 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям  $\text{O}2-\text{Cu}2-\text{O}3$  в медькислородных плоскостях, в отличие от нормального поведения других пиков в спектре испытывают низкочастотный сдвиг («смягчение» мод) на  $4-10 \text{ см}^{-1}$  ( $280-283 \rightarrow 275 \text{ см}^{-1}$  и  $322 \rightarrow 318 \text{ см}^{-1}$ ).

С этим эффектом, по-видимому, непосредственно связано раскрытие при  $T \ll T_c$  энергетической щели, характеризующей сверхпроводящее состояние. Согласно теории БКШ, ее ширина  $2\Delta \approx 3.5 kT_c$  где  $2\Delta = E = \hbar\nu$  [15]. Значение  $2\Delta/kT_c$  экспериментально определяют по длинноволновым ИК спектрам сверхпроводников. Измеренные при  $T > T_c$  и

$T < T_c$ , они позволяют найти частоту  $\nu$ , при которой эти спектры пересекаются. Таким способом были оценены значения  $2\Delta/kT_c$ , равные  $\sim 1.3\text{--}1.95$  для системы  $\text{La—Ba—Cu—O}$ ,  $1.6\text{--}2.7$  для  $\text{La—Sr—Cu—O}$  [16],  $3.3$  для  $\text{Y—Ba—Cu—O}$  [17]. Согласно [18], значение  $2\Delta/kT_c \geq 3.5$  указывало бы на необычно сильное электрон-фононное взаимодействие.

На рис. 2 приведены полученные спектры отражения системы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$  в стеклообразном состоянии (1), а также после отжига на воздухе в течение 1 (2) и 10 ч (3) при  $700^\circ\text{C}$ . Как показано ранее [9], нагревание приводит к трехстадийной кристаллизации (экзотермы на кривых ДСК аморфного сплава при  $500, 550$  и  $600^\circ\text{C}$ , скорость нагревания  $20$  град/мин) с постепенной эволюцией в направлении диэлектрик—полупроводник—металл и после длительной термообработки в окислительной воздушной атмосфере при  $700^\circ\text{C}$  — к сверхпроводнику с  $T_c \approx 80$  К. Из этого рисунка видно, что для стеклообразного образца характерно слабое отражение, монотонно возрастающее с уменьшением частоты, без резко выраженных пиков. В результате отжига отражение возрастает и возникают пики при  $57$  и  $98\text{ см}^{-1}$ , дублеты при  $130\text{--}145, \sim 200$  и  $280\text{--}310\text{ см}^{-1}$ , а также одиночные пики при  $380$  и  $485\text{ см}^{-1}$ .

При отнесении этих пиков использовались расчеты, выполненные для

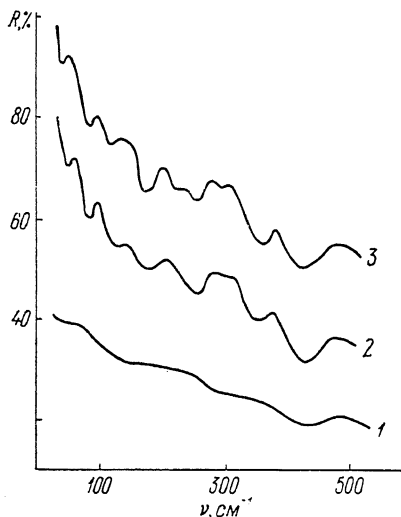


Рис. 2. Спектры отражения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$  в стеклообразном (1) и поликристаллическом (2, 3) состоянии.

$\text{Bi}$ -содержащего сверхпроводника [19] и результаты работы [20], в которой обсуждаются длинноволновые ИК спектры кристалла  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{6+x}$  и соединений  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO}, \text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ .

Низкочастотный край поглощения вблизи  $55\text{--}60\text{ см}^{-1}$  наблюдался ранее в системе  $\text{Y—Ba—Cu—O}$  [14] и связывался с либрационно-вращательными движениями медькислородных групп. Пик при  $98\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям атомов висмута, поскольку сходный пик был отмечен в спектре  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Дублет при  $130\text{--}145\text{ см}^{-1}$ , очевидно, обусловлен колебаниями  $\text{Cu—O}$ : пик при  $148\text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектре  $\text{CuO}$ , а при  $150\text{ см}^{-1}$  — у иттриевой керамики. Пик при  $\sim 200\text{ см}^{-1}$  отвечает колебанию  $\text{Sr—O}$  (полоса  $204\text{ см}^{-1}$  — наиболее интенсивная в спектре  $\text{SrCO}_3$ ). По аналогии с пиками в иттриевом сверхпроводнике дублет  $280$  и  $310\text{ см}^{-1}$  следует прежде всего отнести к колебаниям  $\text{O}_2\text{—Cu}_2\text{—O}_3$  в медькислородных плоскостях, хотя не исключается здесь также некоторый вклад колебания  $\text{Ca—O}$  (в спектре  $\text{CaCO}_3$  присутствует полоса поглощения  $302\text{ см}^{-1}$ ).

Наиболее высокочастотные пики в спектре 1 (рис. 2)  $380$  и  $485\text{ см}^{-1}$  также характеризуют колебания кислорода в  $\text{CuO}$ -плоскостях: по расчету,  $390\text{ см}^{-1}$ , мода  $A_{2u}$  и  $502\text{ см}^{-1}$ , мода  $E_u$  [10].

Спектры пропускания порошка  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$  в полиэтилене значительно менее рельефны, чем спектры отражения (рис. 3). Однако с их помощью на этом новом сверхпроводнике удается также наблюдать «смягчение» соответствующих колебательных мод и оценить величину энергетической щели.

Как и в случае других видов оксидных сверхпроводников, полосы дублета  $290$  и  $320\text{ см}^{-1}$  (соответствуют дублету  $280$  и  $310\text{ см}^{-1}$  в спектре отражения) испытывают при переходе от  $293$  К к  $T = T_c = 80$  К аномальный низкочастотный сдвиг: от  $290$  к  $285\text{ см}^{-1}$  и от  $320$  к  $315\text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

Примечательно, что сдвиг отсутствовал, когда измерения проводились при 100 К.

Следовательно, необычный эффект «смягчения» колебательных мод, относящихся к изгибным колебаниям Cu—O связей в медькислородных плоскостях, при переходе к сверхпроводящему состоянию оказывается характерным и для данной Bi-содержащей системы. Следовательно, он является универсальным для различных медьсодержащих оксидных сверх-

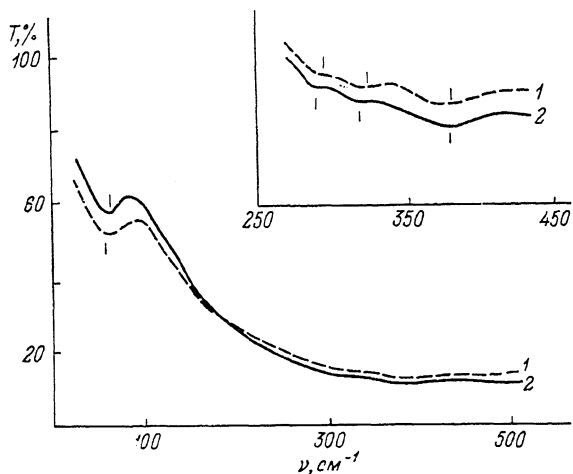


Рис. 3. Спектры пропускания порошка  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$ , отожженного при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 ч и запрессованного в полиэтилен, при 293 (1) и 80 К (2).

На вставке шкала оси ординат растянута в 5 раз.

проводников вне зависимости от типа входящих в их состав катионов. Этот вывод, несомненно, согласуется с положением об определяющей роли медькислородных плоскостей в явлении сверхпроводимости.

Как видно из рис. 3, поглощение для частот  $\nu > 170\text{ см}^{-1}$  при 80 К выше, а для  $\nu < 170\text{ см}^{-1}$  ниже, чем при 293 К. Это пересечение спектров предсказывается теорией БКШ [15] и обусловлено раскрытием энергетической щели при переходе к сверхпроводящему состоянию. Частоте  $170\text{ см}^{-1}$  отвечает величина  $2\Delta/kT_c \approx 3$ , т. е. лишь несколько меньшая теоретически предсказанного значения 3.5. Как отмечалось в работе [21], небольшое снижение величины щели в поликристаллическом образце можно объяснить определенной дисперсией значений  $T_c$ .

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bednorz J. G., Müller K. A. // Z. Phys. B. 1986. P. 189—193.
- [2] Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang J. Q., Torng C. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 405—408.
- [3] Maeda H., Tanaka J., Fukutomi M., Asano T. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 3. P. L209—L213.
- [4] Komatsu T., Sato R., Imai K., Matusita K., Yamashita T. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. L550—L552.
- [5] Hinks D., Soderholm L., Capone D., Dabowski M., Mitchell A., Shi D. // J. Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 5. P. 423—425.
- [6] Yashitake T., Satoh T., Kubo J., Igarashi H. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 7. P. L1262—L1264.
- [7] Yavari A., Lejay P. // J. Crystal Growth. 1988. V. 91. N 3. P. 292—294.
- [8] Филин Ю. Н., Мелех Б. Т., Картенко Н. Ф., Волков М. П., Андреев А. А., Парфеньев Р. В., Смирнов И. А. // Тез. докл. V Всес. школы «Физ.-хим. основы электронного материаловедения». Иркутск, 1988. С. 67.
- [9] Мелех Б. Т., Филин Ю. Н., Картенко Н. Ф., Егоров В. М., Колла Е. В., Берштейн В. А., Коркин И. В., Шаренкова Н. Н., Шохов С. Л. // Тез. докл. II Всес. конф. по ВТСП. Киев. 1989. Т. III. С. 66—67.
- [10] Thomsen C., Cardona M., Kress W., Liu R., Genzel L., Bauer M., Schönherr E. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 10. P. 1139—1149.

- [11] Crawford M., Farneth W. E., Bordia R. K., McCarron E. M. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 33. N 7. P. 3371—3374.
- [12] Cardona M., Lin R., Thomsen C., Bauer M., Genzel L., König W., Wittlin A. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 65. N 1. P. 71—75.
- [13] Wittlin A., Liu R., Cardona M., Genzel L., König W., Bauhofer W., Mattausch H., Simon A. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 64. N 4. P. 477—481.
- [14] Klamut J., Glowiak T., Hanuza J., Henkie Z., Horyn R., Jezowska-Trezebiatowska B., Kubiak R., Lukaszewicz K., Stepien-Damm J., Zycmunt A. // *Physica C.* 1988. V. 153. P. 288—289.
- [15] Schrieffer J. *Theory of Superconductivity.* Benjamin, London, 1964.
- [16] Sulewski P. E., Sievers J., Buhrman R. A., Tarascon J. M., Greene L. H., Curtin W. A. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. N 10. P. 8829—8832.
- [17] Vuong T. H., Tsui D. C., Goldman V. J. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 63. N 6. P. 525—529.
- [18] Bonn D., Greedan J., Stager C., Timusk T. // *Rev. Sol. St. Sci.* 1987. v. 1. N 2. P. 349—356.
- [19] Cardona M., Thomsen C., Liu R., von Schnering H. G., Hartweg M., Jan J. F., Zhao Z. X. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 66. N 12. P. 1225—1230.
- [20] Popovic Z. V., Thomsen C., Cardona M., Liu R., Stanisic G., Kremer R., König W. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 66. N 9. P. 965—969.
- [21] Schlesinger Z., Greene R. L., Bednorz J. G., Müller K. A. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. N 10. P. 5334—5336.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
12 июля 1990 г.