

05.3; 05.4

© 1992

НОВАЯ МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ФАЗА $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Д.В. Б у я н о в, А.С. Р у д ы й,
Н.А. Р у д ь, А.Б. Ч у р и л о в

Известно, что ВТСП-керамика типа $\text{M}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ может существовать в трех фазах: тетрагональной O_6 , орторомбической O_7 и промежуточной шестидесятиградусной $\text{O}_{6.5}$. Как правило, ВТСП-керамика является гетерофазной системой, содержащей блоки всех трех перечисленных фаз, свойства которых достаточно хорошо изучены. В настоящей работе сообщается о получении новой модификации гетерофазной системы $\gamma\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и результатах ее экспериментального исследования. Обнаружены поглощение на продольных ($L0$) фонах кислородных мод и аномально большое значение низкочастотной диэлектрической проницаемости.

Для измерений использовались образцы, синтезированные методом твердофазных реакций по технологии, обеспечивающей минимальный выход вторых фаз. Спрессованная в таблетки керамика после десятичасового спекания при температуре выше 960°C закаливалась в жидком азоте. Структура и фазовый состав полученных образцов контролировались методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Образцы имели тетрагональную решетку с параметрами $a = b = 3.852 \text{ \AA}$, $c = 11.778 \text{ \AA}$ и, по данным РСА, не содержали вторых фаз. В ЭПР спектрах наблюдалось слабое поглощение ионами фазы 1-2-3. Происхождение ЭПР сигнала проверялось на образцах, окисленных до O_7 при температуре 400°C и небольшом избыточном давлении очищенного кислорода. В этих образцах резонансное поглощение отсутствовало, но наблюдалось нерезонансное при азотной температуре. Спектры пропускания измерялись при комнатной температуре на Фурье-спектрометре $IFS-113V$ с разрешением 2 см^{-1} .

На рисунке 1, а приведен спектр пропускания, полученный непосредственно после закалки (кривая 1). Наблюдения за изменением ИК спектров в течение длительного времени показали, что их вид изменяется, и кривая 1 трансформируется в кривую 2. К такому же результату приводит отжиг в вакууме при температуре 200°C . Кривые 2, 3 на рис. 1, а соответствуют спектрам пропускания образцов, отожженных в вакууме ($p \sim 10^{-6} \text{ Тор}$) при температурах 200 и 300°C в течение получаса и охлажденных напуском аргона. На рис. 1, б показана разность спектров 1,3 и образующие ее линии. В настоящее время существуют различные

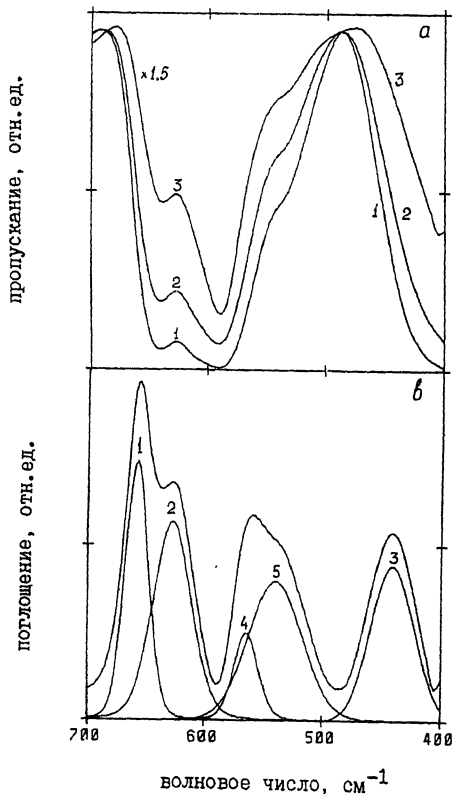


Рис. 1. а) Спектры пропускания керамики $UBa_2Cu_3O_{6+x}$: 1 - непосредственно после закалки в жидком азоте; 2, 3 - после получасового отжига при температурах 200 и 300 °С; б) разность нормированных спектров 1, 3 и образующие ее линии: 1, 2, 3 - LO -фононы 659, 627, 440 cm^{-1} ; 4 - межзонный электронный переход 565 cm^{-1} ; 5 - полоса 539 cm^{-1} ; отнесенная в [3] к дефектам кристаллической решетки.

точки зрения [1, 2] на классификацию и природу полос, наблюдаемых в этой части ИК спектров систем 1-2-3. Для интерпретации разностного спектра нами использованы результаты работы [3], в которой по спектрам отражения восстановлены кривые дисперсии диэлектрической проницаемости и определены частоты LO и TO фононов. В этой работе линии 661 и 629 cm^{-1} , отличающиеся от соответствующих им линий, представленных на рис. 1, б, не более чем на величину разрешения, отождествляются с LO -фононами мод $A_{2u}: O1$ и $E_u: O2,3$. Моде $A_{2u}: O2,3$ ($\omega_u=466$ cm^{-1}) в нашем случае соответствует линия 440 cm^{-1} . Лишняя с точки зрения теоретико-группового анализа полоса 530 cm^{-1} в [3]

объясняется дефектностью структуры, а линия 565 см^{-1} отнесена к межзонному электронному переходу. Оба предположения хорошо согласуются с нашими данными: при отжиге выше 300°C пропадает полоса 539 см^{-1} , а при возрастании кислородной стехиометрии начиная с $x=0.5$ относительная интенсивность линии 565 см^{-1} резко увеличивается. Таким образом аномальный вид спектров пропускания $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ обусловлен наложением перечисленных выше линий на спектр TO - фононов.

Временную и температурную зависимости интенсивности линий LO -фононов можно интерпретировать как релаксацию метастабильной фазы. Поскольку РСА не обнаруживает изменений симметрии решетки тяжелых ионов, то образование новой фазы, очевидно, связано с локальной перестройкой кислородной подсистемы. Такая перестройка может сопровождаться перераспределением кислорода и образованием областей с высокой и низкой кислородной стехиометрией. Предположения о существовании гетерофазных структур, состоящих из заключенных в полупроводниковую матрицу доменов металлической фазы, высказывались и ранее. В работе [4] с ними связывается сравнительно большое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{max}}=400$) Y-Ba-Cu-O . Представленные на рис. 2 петли гистерезиса $P(E)$ керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ подтверждают это предположение. В исследуемой системе отсутствие спонтанной и остаточной поляризации сочетается с большими значениями проницаемости и потерь ($\epsilon''/\epsilon' \sim 1$). Такое поведение, характерное для поляризации по типу Максвелла-Вагнера, свидетельствует о большой пространственной неоднородности проводимости системы. Косвенным доказательством существования областей с высокой кислородной стехиометрией (возможно, сверхстехиометрией) может служить изменение количества парамагнитных центров после отжига. Если ЭПР-сигнал закаленной тетрагональной структуры очень слаб, что означает отсутствие кислорода в позициях $\text{O}_{4,5}$, то после отжига в вакууме при $T \leq 300^\circ \text{C}$ интенсивность линии Cu^{2+} возрастает в 2-10 раз. Измерения кислородной стехиометрии после отжига показывают, что у образцов с десятикратным увеличением ЭПР-сигнала $x=0.5$.

Еще одним аргументом в пользу гетерофазной модели является зависимость интенсивности линий TO -фононов от степени неоднородности системы. В гетерофазной системе интенсивность линий должна быть выше, что хорошо согласуется с результатами эксперимента (рис. 1, а), т.к. рэлеевское рассеяние на доменах металлической фазы увеличивает оптическую длину пути. Взаимодействие ИК излучения с LO -фононом может быть объяснено в рамках рассмотренной модели, если учесть возможность образования на границе металл-полупроводник барьерного слоя типа барьера Шоттки. Тогда ангармонизм колебаний ионов барьерного слоя, смещенных из положений равновесия, увеличивает вероятность двухфононных процессов, при которых поглощение на LO -фононе не нарушает закона сохранения импульса. Кроме того, взаимодей-

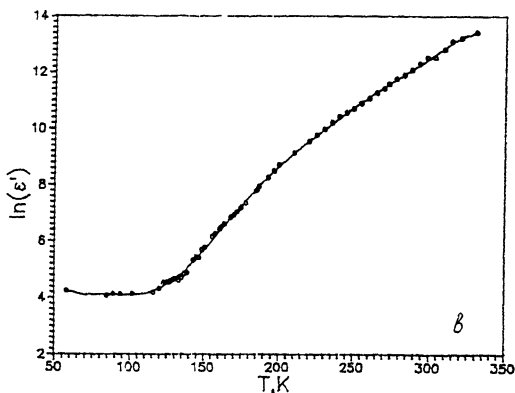
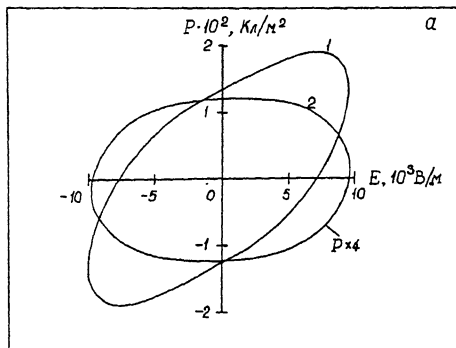


Рис. 2. Низкочастотная поляризация $\text{UVa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. а) Петли гистерезиса: 1 – на частоте 0.05 Гц, 2 – 0.5 Гц; б) температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости на частоте 0.05 Гц.

ствие продольных волн поляризации с дипольным моментом барьера Шоттки, в силу релаксационного характера колебаний последнего, должно приводить к уменьшению чисел заполнения LO -фононов и увеличению коэффициента поглощения $\varepsilon(\omega_L)$.

Таким образом, получена новая модификация гетерофазной системы $\text{UVa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, характерной особенностью которой является значительная пространственная неоднородность кислородной стехиометрии. Последняя проявляется в большом значении низкочастотной диэлектрической проницаемости, обусловленной поляризацией Максвелла–Вагнера, и в активизации LO -фононов в ИК поглощении. Результаты непосредственного определения частоты LO -фононов хорошо согласуются с данными косвенных измерений, выполненных в работе [3], и подтверждают приведенную в ней класси-

кацию дипольно-активных мод. Показано также, что полученная гетерофазная система $\gamma\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_{6+x}$ содержит метастабильную фазу, релаксирующую при нагревании в одну из известных фаз: O_6 , O_7 или $\text{O}_{6.5}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Tom sen C., Cardona M., Kress W. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 10. P. 1139-1144.
- [2] Crawford M.K., Burns G., Hoitzberg F. // Sol. St. Comm. 1989. V. 70. N 5. P. 557-560.
- [3] Баженов А.В., Тимофеев В.Б. // СФХТ. 1990. Т. 3. В. 6. С. 1174-1188.
- [4] Ищук В.М., Квичко Л.А., Семиноженко и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. В. 5. С. 341-342.

Поступило в Редакцию
25 июля 1992 г.