Исследование фононного спектра Nd-содержащих твердых растворов на основе Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ методом неупругого рассеяния нейтронов

© А.В. Кнотько, А.В. Гаршев*, В.И. Путляев, С.И. Морозов**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

119899 Москва, Россия

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Высший колледж — факультет наук о материалах, 119899 Москва. Россия

**ГНЦ РФ "Физико-энергетический институт",

249020 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2000 г.)

Методом неупругого рассеяния нейтронов на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ исследованы фононные спектры твердых растворов ${\rm Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta}$ (x=0.1,0.25,0.75). По мере роста содержания Nd наблюдается увеличение частоты Cu–O колебательных мод растяжения (около 70 meV), вызванное изменением концентрации носителей тока в слое ${\rm CuO_2}$ и не зависящее от эффекта "внутреннего давления". На основе анализа смещения пика около 11 meV (отнесенного к колебаниям катионов в слое SrO структуры ${\rm Bi_2Sr_2CaCu_2O_8}$) сделан вывод о нахождении значительной части Nd в кристаллографических позициях Sr.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" по направлению "Нейтронные исследования вещества".

Высокотемпературные сверхпроводники на основе ${\rm Bi}_2{\rm Sr}_2{\rm CaCu}_2{\rm O}_8$ (Bi2212) являются одними из наиболее перспективных с точки зрения практического применения. Исследования микроскопических свойств таких сверхпроводников с гетеровалентным замещением в различные кристаллографические позиции играют важную роль в понимании механизма сверхпроводимости и модификации их электрофизических свойств (таких как T_c , J_c , электропроводность при комнатной температуре и др.). Значительный интерес представляет замещение Са и Sr на различные редкоземельные элементы. Такое замещение может проводиться в очень широких пределах и приводит к восстановлению меди [1,2], что сопровождается понижением температуры сверхпроводящего перехода, и переходу металл—полупроводник.

Вопрос о роли электрон-фононного взаимодействия в механизме сверхпроводимости ВТСП до настоящего времени остается открытым. Поэтому исследование модификации плотности фононных состояний ВТСП-соединений, в частности Ві2212, в процессе изменения их электрофизических свойств представляется весьма актуальным. В настоящее время существует очень немного работ по исследованию изменений фононного спектра при гетеровалентном замещении в соединениях Ві2212 [3,4]. До настоящего времени исследовались только твердые растворы $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_\delta$. Авторы [4] связывают наблюдаемые изменения в фононном спектре с одновременным действием изменения концентрации носителей тока при восстановлении меди и эффекта "внутреннего давления", возникающего из-за различия ионных радиусов Са и Ү. На наш взгляд, представляется интересным попытаться разделить влияние этих двух факторов на модификацию фононного спектра. Исключить эффект "внутреннего давления" можно за

счет использования при замещении Ca P3Э с ионным радиусом, близким к ионному радиусу кальция, например Nd. Таким образом, цель данной работы — выявление определяющего фактора в эффекте изменения фононного спектра путем исследования динамики решетки твердых растворов $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta$ при изменении содержания Nd.

1. Постановка эксперимента и обработка результатов

Образцы ${\rm Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta}$ (x=0.1,~0.25,~0.75) были синтезированы из нитратно-оксинитратных смесей, полученных растворением ${\rm Bi_2O_3}$, ${\rm SrCO_3}$, ${\rm CuO-UДA}$, ${\rm CaCO_3}$, ${\rm Nd_2O_3-OCU_B}$ 20-процентной азотной кислоте с последующим упариванием полученного раствора. Синтез образцов включал разложение солевой смеси при $750^{\circ}{\rm C}$ и несколько последующих стадий (2–3) отжига при температуре $860^{\circ}{\rm C}$ по $24\,{\rm h}$ с промежуточным перетиранием. Все отжиги проводились на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов, проведенный с использованием дифрактометра ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение, для расчета параметров элементарной ячейки в качестве внутреннего стандарта использовался кремний) показал, что их состав соответствует твердым растворам на основе $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Уточненные по методу наименьших квадратов параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно монотонное изменение параметров, хорошо согласующееся с литературными данными [5,6], что подтверждает образование твердых растворов.

1 1537

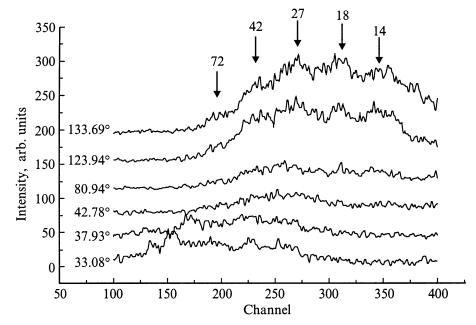


Рис. 1. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на образце $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Nd_{0.1}Cu_2O_y$ для различных углов рассеяния. Стрелками отмечены основные особенности спектров с указанием соответствующих значений E (в meV).

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ, установленном на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна) [7]. Спектры регистрировались по времени пролета в режиме приобретения энергии E с начальной энергией нейтрона $E_0=8.15\,\mathrm{meV}$ при комнатной температуре в диапазоне углов рассеяния 10– 134° . Разрешение спектрометра составляло $\Delta E/E\approx5$ –8% в области передач энергии $\varepsilon=E-E_0=0$ – $80\,\mathrm{meV}$. Нормировка спектров проводилась по упругому пику ванадия.

Поскольку исследуемые образцы содержали парамагнитный ион (Nd^{3+}) , была проведена оценка вкладов магнитного и фононного неупругого рассеяния нейтронов по угловой зависимости интенсивности рассеяния. Спектры, полученные детекторами, находящимися на различных углах рассеяния, для образца с x=0.1 приведены на рис. 1. Для углов рассеяния меньших 42° наблюдается значительная интенсивность потока нейтронов с энергиями $E=65-1980\,\mathrm{meV}$ ($100-200\,\mathrm{kg}$ каналы), что соответствует тепловому фону, поэтому для дальнейшего рассмотрения использовались данные, полученные при углах рассеяния больших 42° . Для углов рассеяния θ от $42\,\mathrm{go}$ 134° переданный нейтрону импульс лежит

Таблица 1. Параметры орторомбической элементарной ячейки твердых растворов $\mathrm{Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta}$ (x=0.1,0.25,0.75) (Å)

Состав	x = 0.1	x = 0.25	x = 0.75
а	5.418(3)	5.425(3)	5.465(3)
b	5.418(3)	5.425(3)	5.465(3)
c	30.75(4)	30.68(4)	30.46(2)

в пределах Q=1.8-4.2 для $\varepsilon=6\,\mathrm{meV}$ и $5.2-8\,\mathrm{\AA}^{-1}$ для $\varepsilon=80\,\mathrm{meV}$. Можно ожидать, что магнитный формфактор мал уже для $Q\approx2\,\mathrm{\AA}^{-1}$ и магнитное рассеяние не будет вносить заметный вклад в спектр неупруго рассеянных нейтронов (НРН) при $\theta>40^\circ$. Действительно, как видно из рис. 1, для углов больших 40° наблюдается монотонное возрастание интенсивности НРН с увеличением угла рассеяния в области передач энергии $\varepsilon=1.5-100\,\mathrm{meV}$ (175–400 каналы), что свидетельствует о немагнитном характере рассеяния. Из данной угловой зависимости интенсивности неупругого рассеяния был сделан вывод, что спектры, полученные при $\theta>40^\circ$, соответствуют в основном рассеянию на фононах.

После введения обычных поправок на эффективность детекторов и ослабление потока нейтронов образцом спектры НРН, полученные в диапазоне углов рассеяния $42-134^\circ$, обрабатывались до уровня обобщенного спектра частот $G(\varepsilon)$ в некогерентном приближении [8]. Под обобщенным спектром частот здесь понимается спектр частот кристаллической решетки, взвешенный на множителе $\sum \sigma_i \langle |\xi_i(\varepsilon)|^2 \rangle / m_i$, где σ_i , m_i и $\langle |\xi_i(\varepsilon)|^2 \rangle$ — сечение рассеяния, масса и средний квадрат векторов поляризации i-го атома. Учет многофононного рассеяния проводился в приближении Шеландера [9]. Поскольку пропускание образцов по рассеянным нейтронам не превышало 10%, учет многократного рассеяния не проводился.

Усредненные по измерениям на всех детекторах в диапазоне углов рассеяния $42-134^{\circ}$ обобщенные спектры частот для образцов с x=0.1, 0.25, 0.75 приведены на рис. 2; для сравнения на том же рисунке приведен

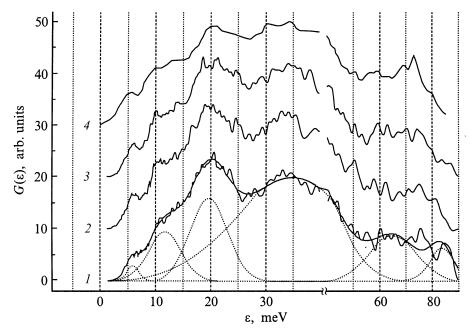


Рис. 2. Обобщенные спектры частот $(G(\varepsilon))$ твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_\delta$ $(1-x=0.75,\ 2-x=0.25,\ 3-x=0.1)$ — данный эксперимент и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{O}_\delta$ (4) [3]. Под спектром (1) образца с x=0.75 приведены графики функции Гаусса (1), суперпозиция которых описывает полученный спектр.

спектр незамещенного Bi2212, полученный авторами [3]. Для численной оценки различий в спектрах плотности состояний фононов в образцах с различным содержанием Nd низкочастотная ($\varepsilon < 50\,\mathrm{meV}$) часть данных спектров была аппроксимирована суперпозицией функций Гаусса

$$I = A/(w(\pi/2)^{1/2}) \cdot \exp(-2(\varepsilon - \varepsilon_c)/w)^2, \qquad (1)$$

где I — интенсивность, ε — энергия, A, w, ε_c — параметры. После вычитания суммы функций, описывающих низкочастотную часть, функциями (1) была аппроксимирована высокочастотная часть спектров. Параметры функций Гаусса для всех образцов приведены в табл. 2, а графики функций, описывающих обобщенный спектр частот образца с x=0.75 — на рис. 2.

Таблица 2. Параметры функций Гаусса (1), суперпозиция которых описывает полученные обобщенные спектры частот исследуемых соединений

Состав	Параметры	1	2	3	4	5	6	7
x = 0.1	$\varepsilon_c (\text{meV})$ $w (\text{meV})$ $A (\text{a.u.})$	6.25 2.87 20.7	9.91 2.30 23.3	12.7 3.37 27.0	19.4 8.27 164	34.8 19.4 512	59.0 13.6 120	74.5 14.8 162
x = 0.25	$\varepsilon_c (\text{meV})$ $w (\text{meV})$ $A (\text{a.u.})$	5.93 2.35 14.2	4.4	0.8 48 1.2	19.0 7.89 153	34.3 21.2 557	53.2 8.93 50.7	70.4 16.7 176
x = 0.75	$\varepsilon_c (\text{meV})$ $w (\text{meV})$ $A (\text{a.u.})$	5.93 2.27 8.38	11 6.0 71		19.7 6.83 136	34.8 21.1 522	65.2 17.9 196	83.3 8.87 71.1

2. Обсуждение результатов

Сравнивая полученные спектры с результатами растворов авторов [3,10-12]для твердых $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_\delta$ и незамещенного $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, можно сделать вывод, что пик (1) относится к колебаниям атомов Ві, пик (4) — к колебаниям Си и катионов в слое Са, пик (5) является результатом наложения колебаний Си и нескольких типов колебаний атомов кислорода, пик (6) соответствует колебаниям кислорода в слое SrO, а пик (7) — колебаниям кислорода в слое CuO₂ (соотнесение пиков (6) и (7) проведено по работе [3], авторы [10] относят пик около 60 meV к колебаниям О в слое CuO2, а пик около 75 meV — к колебаниям О в слое SrO). Пики (2) и (3) авторы работы [3] связывают с колебаниями атомов Sr и Cu, однако экспериментальное определение парциального спектра колебаний Си [12] в соединении $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_{1.1}Cu_{2.1}O_{\delta}$, проведенное с использованием изотопного контраста (63 Cu и 65 Cu), показало, что колебания меди имеют более высокие частоты (два широких пика около 20 и 35 meV). Отсюда можно сделать вывод, что пики (2) и (3) связаны с колебаниями катионов (Sr, Nd и Ca) в слое SrO, а колебания Cu вносят вклад в пики (4) и (5). Из табл. 2 видно, что с повышением содержания Nd от x = 0.1 до 0.75 происходит увеличение интегральной интенсивности пика (6) по отношению к пику (7) при смещении центров данных пиков в сторону больших частот. Авторы [3] при замещении в данной структуре Са на У наблюдали смещение пика 60 meV в сторону понижения

Таблица 3. Оценки распределения Sr, Ca и Nd по позициям щелочноземельных элементов в твердых растворах состава $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta$ [6]

Замещение	Sr(1)	Ca(1)	Nd(1)	Sr(2)	Ca(2)	Nd(2)
x = 0.1	1.66	0.26	0.08	0.34	0.64	0.02
x = 0.75	1.52	0.10	0.38	0.48	0.15	0.37

Примечание. E(1) — заселенность атомами E позиций Sr, E(2) — заселенность атомами E позиций Ca, данные для состава x=0.75, записаны на основании сделанного в [6] вывода о равном распределении Nd по Ca и Sr позициям при больших концентрациях Nd.

энергии, а пика 75 meV — в сторону повышения энергии, при этом данные изменения объяснялись переходом металл-полупроводник при повышении концентрации Ү. При этом если в случае замещения Са на Y наблюдаемые изменения могли быть связаны как с изменением заряда слоя CuO2 из-за восстановления меди, так и с эффектом "внутреннего давления" из-за различия ионных радиусов Ca^{2+} и Y^{3+} [4] (1.26 и 1.10 Å соответственно [13]), то в случае замещения Са на Nd (ионный радиус Nd^{3+} 1.25 Å) эффект "внутреннего давления" практически отсутствует и причиной наблюдаемых изменений спектра является изменение степени окисления меди, которое ответственно за переход металл-полупроводник. Сравнивая изменения фононного спектра при повышении концентрации У [3] и Nd, можно сделать вывод, что в случае замещения Са на У основной причиной изменения части спектра, связанной с колебаниями атомов О в слое CuO2, также является изменение степени окисления меди. Отличия в смещении пика, соответствующего колебаниям О в кристаллографическом слое SrO, могут быть связаны с нахождением значительной части Nd в данном слое, тогда как в случае замещения на У наблюдается локализация последнего в слое Са, что связано с различием ионных радиусов Nd^{3+} и Y^{3+} . Наблюдаемые изменения в относительных интенсивностях пиков можно обсуждать с использованием оценок распределения катионов по кристаллографическим позициям, сделанных в [6] с использованием метода Ритвельда (табл. 3), и значений σ/m для атомов Ca, Sr и Nd — 0.073, 0.070, 0.111 barn/amu. При увеличении содержания Nd наблюдается некоторое (от 16 до 14% для x = 0.1и 0.75) уменьшение относительной интегральной интенсивности пика (4). В то же время расчет дает небольшое увеличение интенсивности рассеяния в слое Ca (3.0% для x = 0.1 и 3.5% для x = 0.75), откуда можно сделать вывод, что основной вклад в наблюдаемый эффект вносит изменение степени окисления меди.

Для пика (2-3) подобный расчет дает некоторое увеличение интегральной интенсивности с увеличением содержания Nd (5.9 и 6.3% для x = 0.1 и 0.75). Данное изменение интенсивности согласуется по направлению с наблюдаемым в эксперименте, хотя последнее и несколько больше расчетного. При понижении степени

окисления меди без перехода металл—полупроводник (при повышении содержания Nd от x=0.1 до 0.25) наблюдаемые изменения в положении пиков, связанных с колебаниями атомов в слое CuO_2 , противоположны по знаку относительно наблюдаемых при повышении x от 0.1 до 0.75, что также указывает на изменение доли металлической связи при изменении концентрации носителей в слое CuO_2 как на основную причину наблюдаемых изменений частот колебаний данных атомов.

Интересно также отметить изменение в положении пиков (2) и (3). В случае замещения Са на У [3] изменений положения не было обнаружено, в то время как при замещении Са на Nd для состава с x = 0.1 наблюдались два пика, которые при увеличении содержания Nd сливались в один с существенным увеличением ширины (табл. 2). Описание функцией Гаусса (1) суммы пиков (2) и (3) для образца с x = 0.1 дает $\varepsilon_c = 11.2$ meV, w = 4.18 meV, A = 50.3. Изменение частоты колебаний в слое SrO может быть связано со значительным замещением Sr на Nd в этом слое, в то время как в большинстве работ (см., например, [5,14]) замещение в структуре $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ЩЗЭ на РЗЭ считалось кристаллографически селективным, причем нахождение иона РЗЭ в структуре определялось на основании его ионного радиуса. В работе [6] с использованием полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм по методу Ритвельда была сделана качественная оценка распределения по позициям ионов Са, Sr и Nd в данных твердых растворах, при этом было показано наличие значительного количества Nd в слое SrO. Однако применимость рентгеновской дифракции для данной цели очень ограничена из-за близости атомных факторов рассеяния для атома Sr и системы 0.45 Nd + 0.55 Ca. На основе полученных в [6] катионных распределений (табл. 3) был проведен приближенный расчет отношения частот колебаний катионов в слое SrO для содержания Nd $x=0.1~(\omega_1)$ и $x=0.75~(\omega_2)$ по формуле

$$\omega_1/\omega_2 = ((Z_1\mu_2)/(Z_2\mu_1))^{1/2},$$
 (2)

где ω — частота колебаний, $Z=Z(\mathrm{Nd})\alpha+Z(\mathrm{Sr})(1-\alpha)$, Z(Nd), Z(Sr) — заряды ионов Nd^{3+} и Sr^{2+} , $\mu = \alpha m(Nd)$ $+\beta m(Ca) + (1-\alpha-\beta)m(Sr), \alpha$ — доля Nd в кристаллографических позициях Sr, β — доля Са в кристаллографических позициях Sr, m(Nd), m(Sr), m(Ca) атомные массы Nd, Sr и Ca. Формула получена в модели колебаний атомов в поле жесткого кристалла с использованием предположения о пропорциональности силы межатомного взаимодействия для преимущественно ионного кристалла среднему заряду катиона $((1 - \alpha - \beta)Sr^{2+} + \beta Ca^{2+} + \alpha Nd^{3+})$ при постоянном заряде аниона (O^{2-}) . Для $x_1 = 0.1$ и $x_2 = 0.75$ расчетное значение отношения ω_1/ω_2 составило 0.967, а измеренное по полученным спектрам $G(\varepsilon)$ — 0.951, что, учитывая неточность как расчетной модели, так и данных по распределению Nd, можно считать удовлетворительным согласием, подтверждающим нахождение значительной части Nd в слое SrO.

Таким образом, в работе методом неупругого рассеяния нейтронов измерены фононные спектры твердых растворов $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta$.

Показана непротиворечивость нейтроноскопических данных с предположением о нахождении значительной части Nd в позициях Sr структуры $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ при больших концентрациях Nd.

Показано, что для части фононного спектра, связанной с Cu–O колебаниями ($\varepsilon \geqslant 50\,\mathrm{meV}$), наблюдается сдвиг в сторону больших частот при увеличении содержания Nd с одновременным повышением граничной энергии спектра (от 74 до 85 meV для содержания Nd на формульную единицу 0.1 и 0.75) из-за близости ионных радиусов Ca²⁺ и Nd³⁺. Наблюдаемые изменения можно считать происходящими за счет изменения степени окисления меди и не зависящими от эффекта "внутреннего давления". Поскольку в случае замещения Ca на Y [3] наблюдалось аналогичное изменение высокочастотной части спектра, был сделан вывод, что в этом случае причиной наблюдавшихся изменений было также изменение степени окисления меди.

В заключение авторы выражают благодарность А.В. Пучкову (ГНЦ РФ ФЭИ) за проведение некоторых предварительных расчетов при подготовке эксперимента, О.В. Соболеву (ГНЦ РФ ФЭИ) за помощь в проведении нейтроноскопических измерений.

Список литературы

- [1] A. Manthiram, J.B. Goodenough. Appl. Phys. Lett. **53**, 420 (1988).
- [2] N.A. Babushkina, M.V. Dobrotvorskaya, N.A. Kasatkina, Yu.B. Poltoratsky, V.L. Sobolev, S.V. Kucheiko. Physica C197, 299 (1992).
- [3] B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelmann, H. Schmidt, E. Gering, H. Mutka. Z. Phys. B77, 65 (1989).
- [4] M. Kakihana, M. Osada, M. Kall, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, M. Yoshimura. Phys. Rev. B53, 11 796 (1996).
- [5] Н.Г. Наумов, П.Н. Самойлов, В.Е. Федоров. ЖНХ 37, 1203 (1992).
- [6] A.V. Knotko, A.V. Garshev, A.G. Veresov, V.I. Putlayev, Yu.D. Tretyakov. Mater. of MRS 1998 Fall Meeting. Boston, USA (1998). P. 357.
- [7] В.А. Парфенов, П.С. Клемышев, И.Г. Морозов, А.Ф. Павлов. Neutr. Inelast. Scatt. IAEA, Vienna (1978). Vol. 1. P. 81.
- [8] В.Ф. Турчин. Медленные нейтроны. Госатомиздат, М. (1963). С. 223.
- [9] A. Sjolandar. Ark. fuer Fysik 14, 315 (1958).
- [10] D. Shimada, N. Tsuda, U. Paltzer, F.W. de Wette. Physica C298, 195 (1998).
- [11] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова. ФНТ **22**, *5*, 564 (1996).
- [12] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова, П.И. Солдатов, С.Х. Сулейманов. ФТТ **38**, *6*, 1665 (1996).
- [13] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Cryst. **B25**, 935 (1969).
- [14] J. Fujikami, M. Akamatsu, R. Yoshizaki, T. Ishigaki, H. Asano. Physica C174, 359 (1991).