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 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Nd_xCu_2O_\delta$ (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 CuO₂ и не зависящее от эффекта "внутреннего давления". На основе анализа смещения пика около 11 meV (отнесенного к колебаниям катионов в слое SrO структуры $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) 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 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (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 Bi2212, 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 Bi2212 [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 Са РЗЭ 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 Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Nd_xCu₂O_{δ} (x = 0.1, 0.25, 0.75) были синтезированы из нитратно-оксинитратных смесей, полученных растворением Bi₂O₃, SrCO₃, CuO — ЧДА, CaCO₃, Nd₂O₃ — ОСЧ в 20-процентной азотной кислоте с последующим упариванием полученного раствора. Синтез образцов включал разложение солевой смеси при 750°C и несколько последующих стадий (2–3) отжига при температуре 860°C по 24 h с промежуточным перетиранием. Все отжиги проводились на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов, проведенный с использованием дифрактометра ДРОН-3М (Си K_{α} -излучение, для расчета параметров элементарной ячейки в качестве внутреннего стандарта использовался кремний) показал, что их состав соответствует твердым растворам на основе Bi₂Sr₂CaCu₂O₈. 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.



Рис. 1. Спектры неупругого рассеяния нейтронов на образце Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Nd_{0.1}Cu₂O_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 $E_0 = 8.15$ meV при комнатной температуре в диапазоне углов рассеяния 10–134°. Разрешение спектрометра составляло $\Delta E/E \approx 5-8\%$ в области передач энергии $\varepsilon = E - E_0 = 0-80$ meV. Нормировка спектров проводилась по упругому пику ванадия.

Поскольку исследуемые образцы содержали парамагнитный ион (Nd³⁺), 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 = 0.1приведены на рис. 1. Для углов рассеяния меньших 42° наблюдается значительная интенсивность потока нейтронов с энергиями E = 65-1980 meV (100–200 каналы), что соответствует тепловому фону, поэтому для дальнейшего рассмотрения использовались данные, полученные при углах рассеяния больших 42°. Для углов рассеяния θ от 42 до 134° переданный нейтрону импульс лежит

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

Состав	x = 0.1	x = 0.25	x = 0.75
a	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 $\varepsilon = 6$ meV и 5.2-8 Å⁻¹ для $\varepsilon = 80$ meV. Можно ожидать, что магнитный формфактор мал уже для $Q \approx 2$ Å⁻¹ и магнитное рассеяние не будет вносить заметный вклад в спектр неупруго рассеянных нейтронов (HPH) при $\theta > 40^{\circ}$. Действительно, как видно из рис. 1, для углов больших 40° наблюдается монотонное возрастание интенсивности HPH с увеличением угла рассеяния в области передач энергии $\varepsilon = 1.5-100$ 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 Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Nd_xCu₂O_{δ} (1 - x = 0.75, 2 - x = 0.25, 3 - x = 0.1) — данный эксперимент и Bi₂Sr₂CaCu₂O_{δ} (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	$arepsilon_c (\text{meV}) \ w (\text{meV}) \ A (a.u.)$	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
<i>x</i> = 0.25	$arepsilon_{c} (\mathrm{meV}) \ w (\mathrm{meV}) \ A (\mathrm{a.u.})$	5.93 2.35 14.2	10 4.4 51).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
<i>x</i> = 0.75	$arepsilon_c ({ m meV}) \ w ({ m meV}) \ A ({ m a.u.})$	5.93 2.27 8.38	11 6.0 71	.7 05 .5	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 CuO_2 (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 (63Cu и 65Cu), 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 Ү 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 $x = 0.75$	1.66	0.26	0.08	0.34	0.64	0.02
	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 У 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 Ca²⁺ и Y³⁺ [4] (1.26 и 1.10 Å соответственно [13]), то в случае замещения Са на Nd (ионный радиус Nd³⁺ 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 Nd³⁺ и Y³⁺. 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 Са (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 CuO₂, 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 CuO₂ 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 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 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 Ca, 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 0.45Nd + 0.55Ca. 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 (ω_1) и x = 0.75 (ω_2) по формуле 1 /0

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

где ω — частота колебаний, $Z = Z(\text{Nd})\alpha + Z(\text{Sr})(1-\alpha)$, Z(Nd), Z(Sr) — заряды ионов Nd³⁺ и Sr²⁺, $\mu = \alpha m(Nd)$ $+\beta m(Ca) + (1 - \alpha - \beta)m(Sr), \alpha$ — 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 (O²⁻). 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 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ при больших концентрациях Nd.

Показано, что для части фононного спектра, связанной с Си–О колебаниями ($\varepsilon \ge 50$ meV), наблюдается сдвиг в сторону бо́льших 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 Са 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, 11796 (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).