

Фононный спектр висмутового металлоксида 2223 при разных концентрациях носителей

В. М. Свистунов, В. Ю. Таренков, А. И. Дьяченко

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail: svistuno@sts.dipt.donetsk.ua*

Р. Аоки

College of Industrial Technology, Amagasaki Nishi-Koya, Japan

Статья поступила в редакцию 2 марта 1998 г., после переработки 24 марта 1998 г.

Из туннельных экспериментов в Bi2223 найдено, что с понижением концентрации носителей граничная частота фононного спектра купрата ω_0 смещается в сторону более высоких частот от $\omega_0 = 98$ мВ ($T_c = 113$ К) до $\omega_0 = 106$ мВ ($T_c = 107$ К), при этом наблюдается незначительное подавление параметра энергетической щели Δ .

З тунельних експериментів в Bi2223 знайдено, що із зниженням концентрації носіїв гранична частота фононного спектра купрату ω_0 зміщується в бік більш високих коливань від $\omega_0 = 98$ мВ ($T_c = 113$ К) до $\omega_0 = 106$ мВ ($T_c = 107$ К), при цьому спостерігається незначне пригнічення параметра енергетичної щілини Δ .

PACS: 74.50.+r, 74.76.Bz

Введение

Взаимосвязь между критической температурой и концентрацией носителей в металлооксидах показана достаточно надежно [1]. Менее известна связь T_c с фононным спектром купратов. Между тем установление такой связи может оказаться весомым аргументом при анализе механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Концентрацию носителей в купратах можно изменять с помощью высокого давления [2], при этом наблюдается рост отношения $2\Delta/kT_c$ [3] и смягчение высокочастотной части фононного спектра [4,5]. Такое поведение следует ожидать для сильного электрон-фононного механизма сверхпроводимости, если основной вклад в изменение $2\Delta/kT_c$ вносят высокочастотные фононные моды [6]. Однако механизм влияния давления на концентрацию носителей достаточно сложен [2], кроме того, давление, очевидно, может только повышать концентрацию носителей в купратах. Поэтому представляет интерес обратная задача, когда плотность носителей понижается.

В данной работе использовалась процедура закалки образца, когда изменение концентрации носителей достигается за счет вариации кислородного индекса δ , при этом катионная стехиометрия металлооксида сохраняется. Полученные результаты устанавливают связь $T_c(\delta)$ с энергетической щелью Δ и фононными частотами Bi2223.

Эксперимент

Исследованы туннельные контакты типа break junction, приготовленные на керамических пластинках висмутового металлооксида фазы 2223. Исходная керамика (95% фазы $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Cu}_3\text{O}_x$, $T_c = 110$ К) получена методом твердофазного синтеза из химически чистых оксидов. В одном экспериментальном цикле изготовлялось десять пластинок $1 \times 0,1 \times 12$ мм с серебряными токовыми и потенциальными контактами, полученными методом высокотемпературного отжига. Методика приготовления тонких керамических пластинок детально изложена в [5]. Как показали

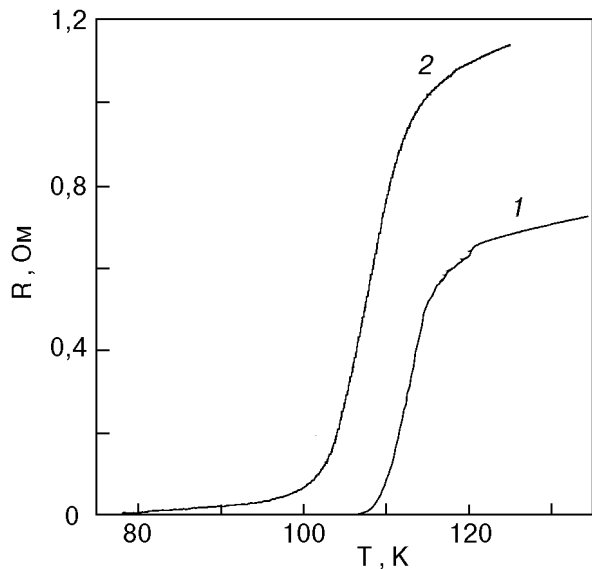


Рис. 1. Характеристики резистивного $R(T)$ перехода контрольного ($T_c = 113$ К) (1) и отожженного ($T_c = 107$ К) (2) образцов металлооксида Bi2223 . Величина T_c определялась по середине $R(T)$ перехода.

измерения, критические температуры сверхпроводящих переходов пластинок, изготовленных в одной партии, практически совпадали. Для получения образцов с дефицитом кислорода половина из приготовленной партии пластинок нагревалась в печи до температуры 845°C и выдерживалась там 2 ч. Затем пластинки быстро (примерно за 3 мин) охлаждались до комнатной температуры. В результате такой закалки сопротивление образцов повышалось, а критическая температура их сверхпроводящего перехода уменьшалась (рис. 1). Известно, что температура отжига для получения при атмосферном давлении оптимально допированной по кислороду керамики Bi2223 -фазы находится в интервале $820\text{--}830^\circ\text{C}$ [7]. При более высоких температурах отжига, согласно данным дифференциально-термического анализа (ДТА) [8], содержание кислорода в образце убывает. Выбранная нами температура отжига заведомо обеспечивает выход кислорода. Если при этом быстро охладить образец, то концентрация кислорода будет заморожена на уровне, меньшем оптимального, соответственно уменьшится число носителей. Это приведет к росту сопротивления образца и уменьшению его критической температуры. Используемый нами метод вариации числа носителей имеет существенное ограничение, так как при $T \approx 860^\circ\text{C}$ фаза Bi2223 начинает разлагаться (см., например, [9]). Поэтому изменение критической температуры,

достигаемое закалкой, менее десяти градусов. Отметим, что уменьшение критической температуры фазы Bi2223 происходит и при избыточном содержании кислорода в образце. Для реализации такой ситуации отжиг образцов проводят при высоком давлении кислорода и температуре 530°C . При этом изменение температуры T_c составляет около 10 К [10].

Таким образом, используемый нами режим обработки образцов приводит к уменьшению концентрации дырочных носителей p относительно равновесной, поэтому значения p должны определяться из левой части известной колоколообразной зависимости $T_c(p)$ [1]:

$$T_c(p) = T_{c,\text{max}} \left(1 - 82,6(p - 0,16)^2\right).$$

Для получения туннельного контакта керамический образец располагался на гибкой стальной подложке и покрывался слоем лака. Подложка изгибалась до образования микротрещины в керамике, что контролировалось по изменению сопротивления образца. Слой лака, покрывающий керамическую пластинку, не только надежно предохранял керамику от деградации, но и фиксировал параметры разлома, что позволило получить стабильные по сопротивлению туннельные контакты. Сопротивление полученных туннельных контактов при малом напряжении смещения $V = 5$ мВ увеличивалось с понижением температуры, отражая появление энергетической щели. Отношение сопротивлений контакта R_T при $eV < \Delta$ и $eV > \Delta$ в температурном интервале

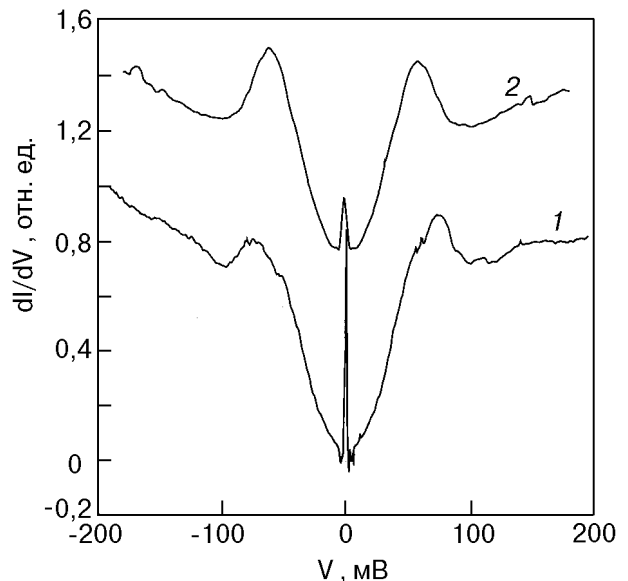


Рис. 2. Отражение энергетической щели в туннельной проводимости контактов Bi2223-I-Bi2223 при $T = 4,2$ К. Образец 1 – $T_c = 113$ К, 2 – $T_c = 107$ К.

$T \sim 4,2\text{--}20$ К составляло $R_T(0)/R_T(V > \Delta) \sim 10^2$. В нормальном состоянии контакты имели сопротивление $R_T \sim 50\text{--}100$ Ом.

На рис. 2 представлены проводимости симметричных SIS-контактов типа break junction при $T = 4,2$ К. Значения энергетических щелей находились по расстоянию между максимумами на кривых dI/dV . Разброс значений энергетических щелей, полученных для керамики с равновесной концентрацией носителей, был невелик, среднее значение Δ составило $\Delta = (37 \pm 0,5)$ мэВ. Для керамики с недостатком носителей разброс величины Δ существенно больше, $\Delta = (33,5 \pm 2,5)$ мэВ. Увеличение разброса параметра Δ в образцах, обедненных по кислороду, имеет общий характер. Такой разброс наблюдается как в спектрах контактов типа break junction [11], так и в характеристиках этих металлооксидов, получаемых с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [12]. Вероятно, он связан с локальными флуктуациями концентрации носителей, которые возникают при температуре ниже определенной температуры перехода T^* [13,14]. Даже с учетом разброса измеренных значений Δ в нашем случае наблюдается некоторое уменьшение параметра энергетической щели при уменьшении концентрации носителей, при этом отношение $2\Delta/kT_c$ изменяется от 7,6 до 7,2. В ряде работ отмечается, что в режиме недостаточного допирования параметр Δ не меняется при уменьшении концентрации дырок p либо даже возрастает [11–14]. В частности, к такому поведению может привести сильная анизотропия энергетической щели в висмутовых купратах. Острая направленность туннельного эффекта, реализуемого в остром конусе углов, позволяет определить параметр Δ только в одном из кристаллографических направлений. Поэтому, как правило, наблюдаемая в туннельных контактах щель Δ не является максимальной Δ_{\max} . В то же время отмеченное в [11,12] возрастание щели не выходит за Δ_{\max} для равновесного состояния висмутового купрата [4]. С ростом температуры характеристики энергетических щелей как контрольного 1, так и закаленного 2 образцов быстро размывались (см. рис. 2). Поэтому сделать вывод о том, в какой мере зависимость $\Delta(T)$ соответствует поведению БКШ, не удастся. Отсутствие ярко выраженной зависимости $\Delta(T)$ в туннельных образцах отмечено в ряде работ и в настоящее время связывается с проявлением «псевдощели» [13,14]. Вероятно, с проявлением «псевдощели» связана

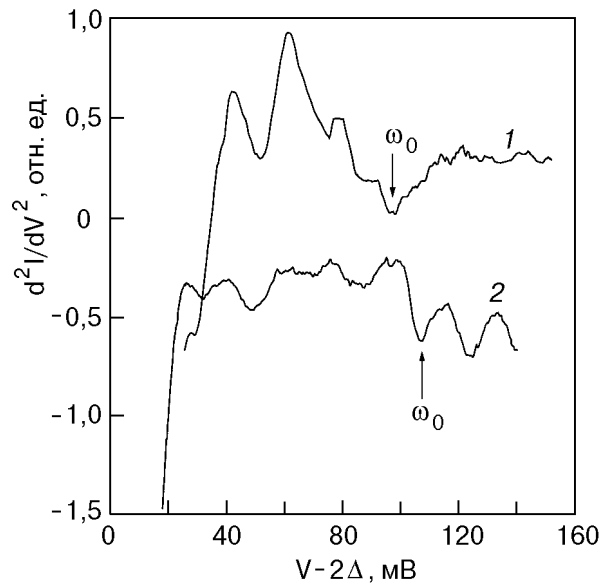


Рис. 3. Фононные спектры в характеристиках туннельных контактов типа break junction ($T = 4,2$ К): оптимальная концентрация носителей ($T_c = 113$ К) (1); дефицит кислорода ($T_c = 107$ К) (2); ω_0 – граничная частота спектра, которая существенно изменяется при изменении концентрации носителей.

также особенность (провал) в туннельной проводимости контактов при $eV \approx 3\Delta$ (рис. 2).

Для всех измеренных туннельных контактов наблюдалась нулевая аномалия (пик) в проводимости, которая исчезала при переходе берегов контакта в нормальное состояние. Амплитуда этой аномалии линейно возрастала с уменьшением температуры во всем интервале $T = 4,2\text{--}100$ К. Магнитное поле до 3 кЭ не оказывало заметного влияния на аномалию.

Минимумы производной туннельной проводимости d^2I/dV^2 (рис. 3) при смещениях $eV_i = 2\Delta + \hbar\omega_i$ соответствуют фононам с частотами купрата ω_i . Спектроскопический характер этих особенностей подтверждается постоянством их положения по энергии для всей серии исследованных контактов, а также независимостью их положения от температуры в интервале $T = 4,2\text{--}77$ К. Отметим, что для разных образцов из одной партии могут наблюдаться амплитудные изменения туннельного спектра, но положение особенностей по энергии (отсчитанное от щели) остается при этом постоянным. Как видим, для образцов керамики с разным содержанием дырок p минимумы в начальной области спектров d^2I/dV^2 практически совпадают. Наибольшее отличие наблюдается в высокочастотной области, где для недостаточно допированного образца

смещение граничной частоты фононного спектра в область высоких энергий составляет 8 мВ.

Выводы

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в купрате Bi2223 наибольшему изменению при изменении концентрации носителей подвергаются высокочастотные фононы, связанные с оптическими колебаниями атомов кислорода и его окружения. Акустические и оптические моды фононного спектра с энергиями $\hbar\omega < 40$ мэВ практически не смещаются, что согласуется с известными данными нейтронно и раман-спектроскопии [2,15]. В нейтронных экспериментах [16–19] уменьшение концентрации дырок в купратах сопровождалось увеличением энергии высокочастотных мод фононного спектра. Подобный эффект обнаружен и в настоящей работе: уменьшение T_c с уменьшением концентрации носителей сопровождается возрастанием энергии верхних частот фононного спектра. При этом появляется дополнительная мода в граничной части спектра (рис. 3). Аналогичное поведение этой моды отмечено также в туннельных экспериментах под давлением [5]. Возможно, эффект раздвоения имеет достаточно общий характер: в YBCO раздвоение высокочастотной моды, связанной с колебаниями апикального кислорода O4, обнаружено методом оптической спектроскопии для дефицитного по кислороду состава $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ [20].

Авторы выражают благодарность Н. А. Черноплекову за многочисленные плодотворные дискуссии по проблеме электрон-фононного взаимодействия в высокотемпературных сверхпроводниках.

Работа поддержана ТАО-грантом (The Telecommunications Advancement Organization of Japan).

Статья подготовлена в честь 70-летнего юбилея академика И. М. Дмитренко. Один из авторов (ВМС) с большой теплотой вспоминает дух захватывающие времена (1962–1965 г.г.) работы в отделе Юбиляра, который ввел нас в прекрасный Мир Сверхпроводимости изящным и до сих пор загадочным Туннелем.

1. W. A. Groen, D. M. de Leeuw, and L. F. Feiner, *Physica C* **165**, 55 (1990).
2. J. S. Schilling and S. Klotz, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, Vol. III, D. M. Ginsberg (ed.), World Scientific, Singapore (1992).

3. В. Ю. Таренков, А. В. Абалешев, А. И. Дьяченко, В. М. Свистунов, Р. В. Луцив, Ю. Н. Мясоедов, *ФНТ* **22**, 613 (1996).
4. В. М. Свистунов, В. Ю. Таренков, А. И. Дьяченко, Р. Аоки, *ФНТ* **23**, 1183 (1997).
5. В. М. Свистунов, В. Ю. Таренков, А. И. Дьяченко, Р. Аоки, *ФТТ* **39**, 1764 (1997).
6. В. Л. Гинзбург, Е. Г. Максимов, *СФХТ* **5**, 1543 (1992).
7. S. P. Tirumala, D. F. Lee, D. M. Kroeger, and K. Salama, *Effects of Stoichiometric Variation and Cooling Rate on the Phase Formation and Critical Current Density of Bi2223 Powder-in-Tube Tapes Made from Aerosol Precursor*, University of Houston, preprint N97:090, Houston (1997).
8. F. Gan and G. Li, *J. Non-Cryst. Solids* **130**, 67 (1991).
9. Y. C. Guo, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Physica C* **200**, 147 (1992).
10. J. Ma, C. Qutmann, R. J. Kelly, P. Almeras, H. Berger, G. Margaritondo, and M. Onellion, *Phys. Rev.* **B51**, 3832 (1995).
11. J. M. Harris, A. G. Loser, D. S. Marshall, M. S. Schabel, Z.-X. Shen, J. N. Ecksteir, and I. Bosovic, *Phys. Rev.* **B54**, 15665 (1996).
12. H. Hancotte, R. Deltour, D. N. Davydov, A. G. M. Janssen, and P. Wyder, *Phys. Rev.* **B55**, R3410 (1997).
13. D. Mihailovic, T. Mertelj, and K. A. Muller, *Phys. Rev.* **B57**, N 9 (1998).
14. Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki, and O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998).
15. A. P. Litvinchuk, C. Thompson and M. Cardona, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D. M. Ginsberg (ed.), World Scientific, Singapore (1994), p. 375.
16. R. J. McQueeney, T. Egami, G. Shurane, and Y. Endoh, *Phys. Rev.* **B54**, R9689 (1996).
17. L. Pintschovius and W. Reichardt, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D. M. Ginsberg (ed.), World Scientific, Singapore (1994), p. 295.
18. B. Renker, F. Compf, D. Ewert, P. Adelman, H. Schmidt, E. Gering, and H. Mutka, *Z. Phys.* **B77**, 65 (1989).
19. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, А. В. Иродова, П. И. Солдатов, С. Х. Сулейманов, *ФТТ* **38**, 1665 (1996).
20. C. C. Homes, T. Timusk, D. A. Bonn, R. Liang, and W. N. Hardy, *Can. J. Phys.* **73**, 663 (1995).

Phonon spectrum of Bi2223 at different carrier concentrations

V. M. Svistunov, V. Yu. Tarenkov,
A. I. D'yachenko, and R. Aoki

The tunneling experiments on Bi2223 have revealed that the lowering of carrier concentration results in a shift of the phonon spectrum towards higher frequencies, from $\omega_0 = 98$ mV ($T_c = 113$ K) to $\omega_0 = 106$ mV ($T_c = 107$ K). At the same time one can observe a slight suppression in the gap parameter Δ .