

В заключение заметим, что кинетический механизм образования ячеистых дислокационных структур (процесс пространственной самоорганизации дислокаций) хорошо согласуется с опытом и позволяет объяснить многие связанные с ними закономерности.

#### Список литературы

- [1] Prinz F., Argon A. S. // Phys. St. Sol. (a), 1980. V. 57. N 2. P. 741—753.
- [2] Youn. C. T., Headley T. J., Lytton J. L. // Mater. Sci. Eng. 1986. V. 81. N 1/2. P. 391—401.
- [3] Tabata T., Imanaka S., Fujita H. // Acta Met. 1978. V. 26. N 3. P. 405—414.
- [4] Конева Н. А., Лычагин Д. В., Жуковский С. П., Козлов Э. В. // ФММ. 1985. Т. 60. № 1. С. 171—179.
- [5] Малыгин Г. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 175—180.
- [6] Владимирова Г. В., Малыгин Г. А., Рывкина Д. Г. // ФММ. 1989. Т. 67. № 2. С. 380—388.
- [7] Малыгин Г. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2057—2072.
- [8] Малыгин Г. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3174—3177.
- [9] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир. 1978. 806 с.

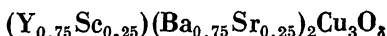
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
5 января 1989 г.  
В окончательной редакции  
11 мая 1989 г.

УДК 535.375.5

Физика твердого тела, том 31, в. 9, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 9, 1989

## 110-ГРАДУСНЫЙ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК



А. А. Буш, И. С. Дубенко, М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков,  
А. Г. Панфилов, Б. С. Разбирин, О. В. Соколова

При анализе путей повышения критической температуры  $T_c$  перехода в сверхпроводящее (СП) состояние были сформулированы эмпирические правила Маттиаса:  $T_c$  растет с уменьшением массы атома, входящего в сверхпроводящее соединение (в частном случае — изотопический эффект) и с увеличением его радиуса [1]. Заметим, что оба этих атомных параметра определяют частоты колебаний кристаллической решетки. Это обстоятельство предлагается использовать для универсальной оценки ожидаемых изменений  $T_c$  в новых СП-системах по колебательным спектрам. Другой закономерностью повышения  $T_c$  можно считать ее связь с неустойчивостью кристаллической решетки, отмеченную при исследовании систем типа  $Nb_3Sn$  [1, 2].

Одним из возможных путей увеличения  $T_c$  для высокотемпературных сверхпроводников является поиск смешанных соединений с неполными иэовалентными замещениями, стабилизирующими кристаллическую решетку по возможности близко к концентрационной точке структурной неустойчивости. Поэтому перспективными представляются следующие ряды иэовалентных замещений в исходной системе  $La-Ba-Cu-O$ , приводящие к последовательному уменьшению массы атомов:  $La \rightarrow Y \rightarrow Sc$ ,  $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$ . В результате таких замен из-за существенного различия радиусов замещаемых атомов система может распадаться на ряд несмешивающихся фаз, поэтому для стабилизации решетки следует проводить двойную параллельную замену, например, типа  $(Y_{1-x}Sc_x)(Ba_{1-y}Sr_y)_2Cu_2O_8$ .

Ряд образцов  $(Y_{1-x}Sc_x)(Ba_{1-y}Sr_y)_2Cu_3O_8$  был приготовлен по обычной керамической технологии, в качестве шихты использовались гомогенизированные смеси оксидов и карбонатов высокой степени чистоты. Рентгено-

графическими исследованиями (дифрактометр ДРОН-3) установлено, что образцы с концентрациями компонент  $0 \leq x = y \leq 0.3$  практически однофазны и имеют перовскитоподобную структуру типа  $YBa_2Cu_3O_7$  с дефицитом кислорода, содержание которого не контролировалось. При  $(x, y) >$

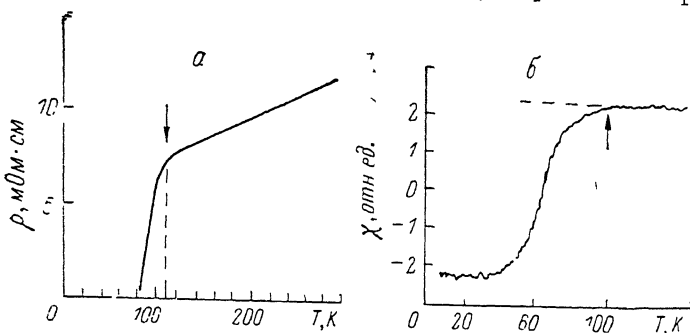


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  смешанного соединения  $(Y_{0.75}Sc_{0.25})(Ba_{0.75}Sr_{0.25})_2Cu_3O_8$ .

$> 0.3$  керамики содержали заметное количество примесных фаз. Образцы с концентрациями  $0 \leq x = y < 0.25$  являются ромбическими. В настоящей работе основное внимание уделялось соединению  $(Y_{0.75}Sc_{0.25})(Ba_{0.75}Sr_{0.25})_2Cu_3O_8$ , которое имеет тетрагональную симметрию с параметрами элементарной ячейки  $a = b = 3.856$  (4) Å и  $c = 11.575$  (4) Å.

Критическая температура перехода в СП-состояние  $T_c$  определялась при измерении температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  четырехзондовым методом и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  на магнитометре Princeton applied research в остаточном поле  $H = 60$  Э. Согласно экспериментальной зависимости  $\rho(T)$ , начало перехода в СП-со-

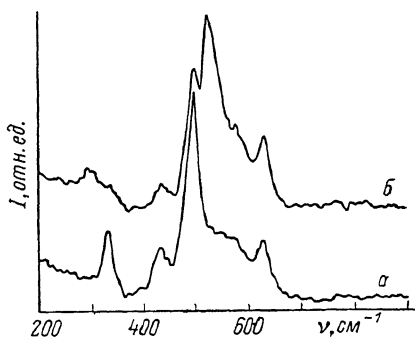


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния соединений  $YBa_2Cu_3O_7$  (а) и  $(Y_{0.25}Sc_{0.25})(Ba_{0.75}Sr_{0.25})_2Cu_3O_8$  (б) при комнатной температуре.

стояние образцов  $(Y_{0.75}Sc_{0.25})(Ba_{0.75}Sr_{0.25})_2Cu_3O_8$  имеет место при  $T_{c, \text{н}} = 110$  К, а полностью переход завершается при  $T = 80$  К (рис. 1, а). При измерении  $\chi(T)$  на этих же образцах в температурном интервале  $100 < T \leq 300$  К наблюдалась зависимость Кюри—Вейсса  $\chi^{-1}(T)$ , свидетельствующая о присутствии парамагнитной примеси или парамагнитного иона. Отклонение от этой зависимости происходит при  $T = 100$  К (рис. 1, б). Совокупность измерений  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  позволяет утверждать, что при  $T \approx 110$  К в  $(Y_{0.75}Sc_{0.25})(Ba_{0.75}Sr_{0.25})_2Cu_3O_8$  возникает сверхпроводящая фаза. Заниженная по сравнению с результатами электрических измерений величина  $T_c$ , полученная из температурной зависимости магнитной восприимчивости, может быть связана со значительным остаточным полем магнитометра. При дальнейшем совершенствовании технологии синтеза соединений  $(Y_{1-x}Sc_x)(Ba_{1-y}Sr_y)_2Cu_3O_8$  можно надеяться на получение образцов с узким по температуре переходом в сверхпроводящее состояние в области  $T_c = 110$  К.

Спектры комбинационного рассеяния (СКР) света керамических образцов  $(Y_{1-x}Sc_x)(Ba_{1-y}Sr_y)_2Cu_3O_8$  исследовались на тройном раманспектрометре Z-24 (DILOR) при возбуждении аргоновым лазером, мощность

излучения не превышала 100 мВт ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ). На рис. 2 приведены СКР исходного ромбического соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и спектры одного из исследованных смешанных соединений  $(\text{Y}_{0.75}\text{Sc}_{0.25})(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  в области колебаний атомов кислорода. В СКР  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  присутствуют линии 335, 435, 496  $\text{см}^{-1}$ , совпадающие по положению с известными линиями ромбической фазы при  $\gamma \approx 7$  [3-5]. В СКР смешанного соединения надежно воспроизводятся линии, принадлежащие, по-видимому, основной решетке, с частотами 293, 433, 500 и 533  $\text{см}^{-1}$ . Девиации частоты от образца к образцу не превышали  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ . Линия 636  $\text{см}^{-1}$  в СКР обоих соединений обусловлена небольшим количеством примесной диэлектрической фазы  $\text{BaCuO}_2$ . Особо отметим сильную линию 533  $\text{см}^{-1}$ , которая может быть обусловлена введением в исходную матрицу более легких атомов Sc или

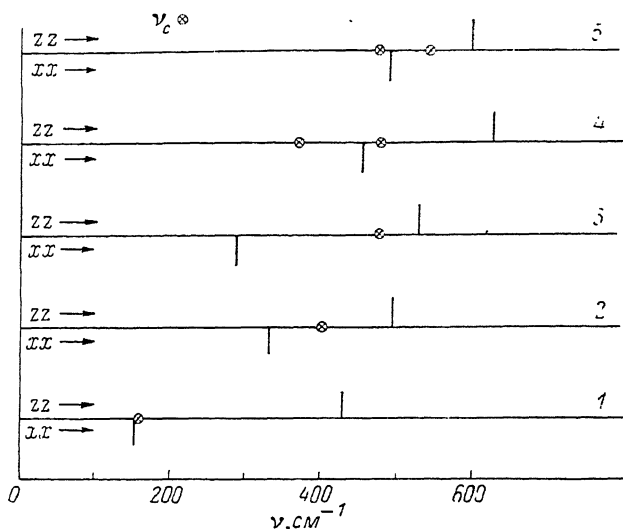


Рис. 3. Значения характерных частот  $\nu_c$ ,  $\nu_{xx}$ ,  $\nu_{zz}$  для высокотемпературных сверхпроводников.

1 — (La, Sr) — Cu — O,  $T_c \approx 36 \text{ K}$  [8]; 2 — Y — Ba — Cu — O,  $T_c \approx 93 \text{ K}$ ; 3 — (Y, Sc) — (Ba, Sr) — Cu — O,  $T_c \approx 110 \text{ K}$ ; 4 — Bi — Sr — Ca — Cu — O,  $T_c^{(1)} \approx 85$ ,  $T_c^{(2)} \approx 110 \text{ K}$ ; 5 — Tl — Ba — Ca — Cu — O,  $T_c^{(1)} \approx 110$ ,  $T_c^{(2)} \approx 125 \text{ K}$  [9].

Sr, что приводит к так называемому многомодовому поведению оптических колебаний в смешанных системах [6]. Именно с появлением в фононном спектре  $(\text{Y}_{0.75}\text{Sc}_{0.25})(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  более высокочастотной (по сравнению с  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) колебательной ветви может быть связано повышение  $T_c$ .

Действительно, анализ СКР различных СП-соединений выявляет существенную связь колебательных спектров с критической температурой  $T_c$  высокотемпературных сверхпроводников. На рис. 3 для различных СП-соединений отмечены значения частот двух линий в СКР: линии, имеющей наибольшую частоту в  $zz$ -поляризации ( $\nu_{zz}$ ), и наиболее интенсивной (а в ряде случаев — единственной) линии с поляризацией в плоскости слоев  $\text{CuO}_2$  —  $\nu_{xx}$ . Там же приведены частоты фононов, вносящих наибольший вклад в величину  $T_c$  в рамках теории БКШ —  $\nu_c = 2\pi k T_c$  [1, 7]. Из рис. 3 следует, что значения  $\nu_c$  и  $\nu_{xx}$  близки, при этом важно подчеркнуть, что именно для линии  $\nu_{xx} = 335 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  отмечалось смягчение частоты ниже  $T_c$  [10]. На рис. 3 прослеживается также корреляция между возрастанием  $T_c$  и увеличением  $\nu_{xx}$ , которая во многом определяет эффективную частоту фононного спектра.<sup>1</sup> Поскольку в высокотемпературных

<sup>1</sup> Корреляция между возрастанием  $T_c$  и увеличением  $\nu_{zz}$  отмечалась в [11] на монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с различным содержанием кислорода.

СП-структурах за каждое из колебаний отвечает лишь отдельная группа атомов, то для повышения  $T_c$  представляются перспективными такие замены элементов, которые приводят к одновременному возрастанию обеих частот —  $\nu_{x1}$  и  $\nu_{z2}$ . Заметим также, что при сохранении соотношения между  $T_c$  и этими частотами колебательный спектр соединения с  $T_c \sim \sim 300$  К должен характеризоваться значениями  $\sim 1500$  см<sup>-1</sup>.

Используя отмеченную корреляцию между  $T_c$  и СКР СП-соединений, можно качественно объяснить известные экспериментальные результаты.

1. Повышение  $T_c$  СП-образцов в экспериментах с высоким давлением [12] можно объяснить высокочастотным сдвигом всего колебательного спектра при положительных константах Грюнайзена.

2. Предполагаемое наблюдение СП-состояния при комнатной температуре [13] на образцах окисленного полипропилена подтверждает наш подход, так как колебательный спектр неопределенных углеводородов лежит в диапазоне  $0 < \nu < 3000$  см<sup>-1</sup>.

Совокупность приведенных данных может свидетельствовать о существенном вкладе электрон-фононного взаимодействия в механизм высокотемпературной сверхпроводимости.

Авторы благодарят А. А. Каплянского и А. С. Сигова за критические замечания, а И. О. Гречкову — за помощь в проведении экспериментов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Головашкин А. И., Кузнецова Т. И. // Тр. ФИАН. 1984. Т. 151. № 1. С. 3—8.
- [2] Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. // Новости физ. тв. тела. 1977. В. 6. С. 2—37.
- [3] Баженов А. В., Гаспаров Л. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 3. С. 162—165.
- [4] Liu R., Thomson C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7974—7974.
- [5] Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 13. С. 1235—1238.
- [6] Зингер Г. М., Ипатов А. П., Субашиев А. В. // ФТП. 1976. Т. 10. № 3. С. 479—485.
- [7] Bergmann G., Rainer D. // Zs. für Physik. 1973. Bd 263. N 1. S. 59—65.
- [8] Поносов Ю. С., Болотин Г. А. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 1. С. 16—18.
- [9] Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 1. С. 58—61.
- [10] Mascarlane R. M., Rosen H., Seki H. // Sol. St. Comm. 1987. V. 63. N 9. P. 831—834.
- [11] Гончаров А. Ф., Денисов В. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 8. С. 453—456.
- [12] Берман И. В., Брандт Н. Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 12. С. 634—637.
- [13] Ениколопан Н. С., Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326—329.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград  
Институт информатики МИРЭА  
Москва

Поступило в Редакцию  
16 мая 1989 г.