

КОРРЕЛЯЦИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ СПЕКТРАМИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

А.А.Буш¹⁾, И.С.Дубенко¹⁾, М.Ф.Лимонов,
Ю.Ф.Марков, А.Г.Панфилов, Б.С.Разбирин,
О.В.Соколова¹⁾

Впервые установлена эмпирическая связь между увеличением критической температуры T_c и возрастанием частот колебательных спектров различных перовскито-подобных высокотемпературных сверхпроводников. С учетом этой связи предложена, синтезирована и исследована новая система $(Y_{1-x}Sc_x)(Ba_{1-y}Sr_y)_2Cu_3O_8$, на которой при промежуточных концентрациях наблюдается повышение T_c .

В настоящее время вопрос о механизме высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) остается открытым, а роль фононов широко дискутируется. При этом создается впечатление, что колебательная спектроскопия дает сравнительно мало информации, непосредственно относящейся к переходу в сверхпроводящее (СП) состояние. Основным проявлением СП перехода в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) является обнаружение аномального поведения частоты одной из линий при $T < T_c$ в СКР ряда ВТСП-соединений^{1, 2}.

Тем не менее, значение колебательной спектроскопии для объяснения эффекта ВТСП может оказаться более принципиальным. Так, в настоящей работе констатируется корреляция критической температуры T_c с частотами колебательных спектров целого ряда ВТСП-материалов, которая может свидетельствовать о существенной роли электрон-фононного взаимодействия в механизме ВТСП. На схеме (рис. 1) для известных ВТСП-соединений приведены частоты двух линий в СКР: линии в zz -поляризации, имеющей наибольшую частоту в СКР — ν_{zz} и наиболее интенсивной (а в ряде случаев единственной) линии в xx -поляризации — ν_{xx} . Значения частот заимствованы из³⁻⁷. На рис. 1 отмечены также вычисленные частоты $\nu_c = 2\pi kT_c$, которые играют роль репера критической температуры. В рамках теории БКШ фононы с частотами $\sim \nu_c$ вносят существенный вклад в величину T_c ⁸.

Из рис. 1 следует, что при переходе от соединения к соединению с увеличением T_c возрастают и частоты ν_{xx} и ν_{zz} (последняя во многом определяет эффективную частоту фононного спектра). Другим интересным следствием рис. 1 является тот факт, что в ряде случаев ν_c близка к ν_{xx} — частоте линии, поляризованной в базисной плоскости (xy -плоскость слоев CuO_2 , играющих несомненную роль в механизме ВТСП).

Предположив на основании рис. 1 существование корреляции между T_c и частотами колебательных спектров ВТСП-соединений, можно связать воедино ряд известных экспериментальных результатов и сделать некоторые выводы:

1. **Температурное смягчение ν_{xx} в СКР.** Ранее в СКР наблюдались обусловленные, вероятно, электрон-фононным взаимодействием, эффекты смягчения при $T < T_c$ линии ν_{xx} с частотами $\sim 335 \text{ см}^{-1}$ в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ¹ и 463 см^{-1} в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{7-x}$ ². Таким образом именно обсуждавшаяся выше линия $\nu_{xx} \sim \nu_c = 2\pi kT_c$ оказывается наиболее чувствительной к СП переходу. Поэтому аналогичную температурную зависимость можно ожидать для $\nu_{xx} \sim 153 \text{ см}^{-1}$ в $(La, Sr)CuO_4$ и $\nu_{xx} \sim 495 \text{ см}^{-1}$ в $Tl_2Ba_2CaCu_2O_7$.

¹⁾ Институт Информатики МИРЭА, Москва.

2. Зависимость T_c от давления. Повышение T_c в экспериментах с высоким давлением (например, γ) можно связать с наблюдающимся при этом высокочастотным сдвигом всего колебательного спектра. Возрастание T_c отмечалось и при "собственной" деформации кристаллической решетки в результате концентрационного изменения постоянных элементарной ячейки, в том числе в смешанных соединениях. Так, в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$ при увеличении концентрации кислорода от $\gamma = 6$ до 7 нетривиальное уменьшение параметра c ¹⁰ сопровождается коррелированным ростом ν_{zz} и T_c ¹¹, хотя в этом конкретном случае существенную роль могут играть и чисто электронные эффекты. Отметим, что корреляция T_c и c для всего класса ВТСП-соединений отсутствует, поэтому первопричиной связи T_c и ν не может являться их общая зависимость от постоянных кристаллической решетки.

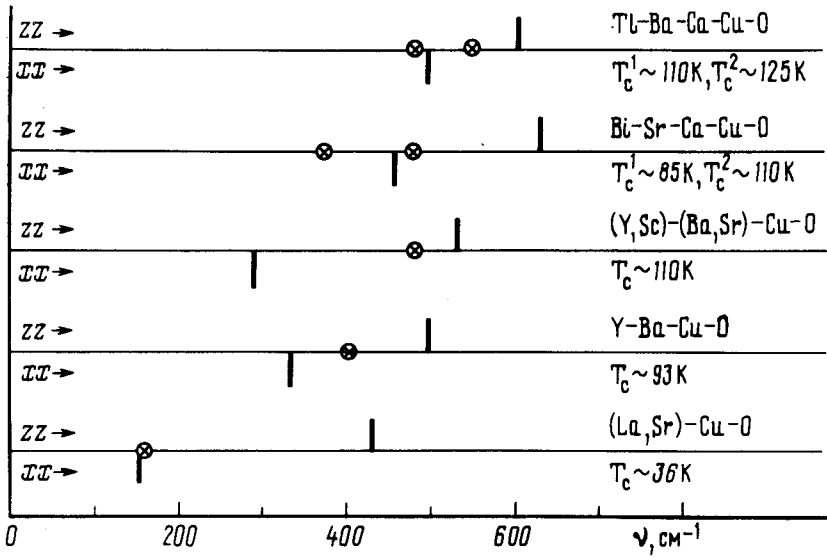


Рис. 1. Значения характеристических частот ν_{xx} , ν_{zz} и ν_c (⊗) для высокотемпературных сверхпроводников. Пояснения в тексте

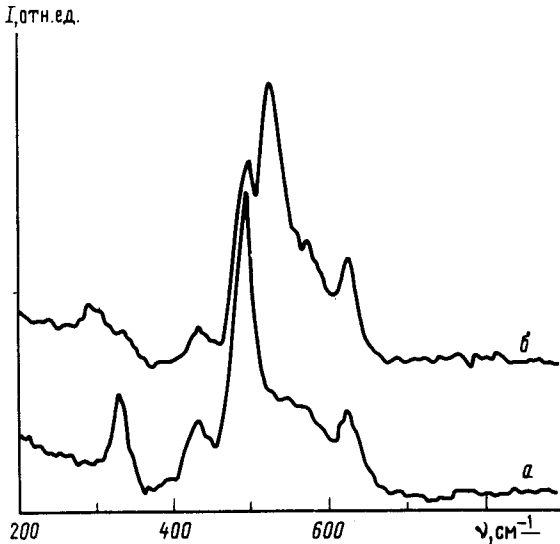


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$ (а) и $(\text{Y}_{0,75}\text{Sc}_{0,25})_2(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (б) при комнатной температуре

3. Зависимость T_c от особенностей структуры. На основании рис. 1 можно предположить, что протяженность фононного спектра характеризует максимально возможную критическую температуру каждого из соединений. Заметим, что увеличение объема перовскито-подобной кристаллической решетки путем добавления уже содержащихся в ней структурных элементов (в частности, плоскостей, состоящих из атомов Ca и CuO_2 -плоскостей) не приводит к появлению фундаментальных колебаний с частотами, существенно отличающимися от уже имеющихся, и заметного увеличения верхней граничной частоты колебательного спектра не происходит. Поэтому, например, увеличение числа CuO_2 -слоев в соединениях $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ при больших $n = 4, 5 \dots$ не повлечет за собой существенное возрастание T_c .

4. Перспективы дальнейшего повышения T_c . Основываясь на корреляции T_c и ν , можно предложить оценку ожидаемых изменений T_c в ВТСП-соединениях по колебательным спектрам²⁾. Для повышения T_c представляются перспективными такие замены элементов, которые приводят к возрастанию колебательных частот (оптических и акустических), т. е. ужесточению кристаллической решетки. При сохранении отраженного на рис. 1 соотношения, колебательный спектр соединения с $T_c \sim 300$ К должен характеризоваться частотами $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$.

5. Новая ВТСП-система $(\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x)(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. В рамках предложенной модели перспективными представляются следующие ряды изовалентных замещений в исходной системе La–Ba–Cu–O: $\text{La} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Sc}$; $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$. В результате таких замен из-за существенного различия радиусов замещаемых атомов система может распасться на ряд несмещающихся фаз, поэтому для стабилизации решетки нами была проведена двойная параллельная замена $(\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x)(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Рентгенографические исследования показали, что образцы с концентрациями компонент $0 \leq x = y \leq 0,3$ практически однофазны и имеют перовскито-подобную структуру типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$ с дефицитом кислорода, содержание которого не определялось. При $(x, y) > 0,3$ керамики содержали заметное количество примесных фаз. Образцы с концентрациями $0 \leq x = y < 0,25$ являются ромбическими. В настоящей работе основное внимание уделялось соединению $(\text{Y}_{0,75}\text{Sc}_{0,25})(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, которое имеет тетрагональную симметрию с параметрами элементарной ячейки $a = b = 3,856(4) \text{ \AA}$ и $c = 11,575(4) \text{ \AA}$. Отметим, что параметр c смешанного соединения меньше, чем у исходного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$, у которого $c = 11,67 \text{ \AA}$.

Согласно измеренным нами зависимостям $\rho(T)$ начало перехода в СП состояние образцов с концентрацией $x = y = 0,25$ имеет место при $T_{c,h} \approx 110$ К, а полностью переход завершается при $T \approx 80$ К. При изменении магнитной восприимчивости отклонение от зависимости Кюри–Вейсса $\chi^{-1}(T)$ наблюдается при $T \approx 100$ К. Совокупность измерений $\rho(T)$ и $\chi(T)$ позволяет утверждать, что в температурном диапазоне $100 - 110$ К в соединении $(\text{Y}_{0,75}\text{Sc}_{0,25})(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ формируется сверхпроводящая фаза.

Спектры комбинационного рассеяния света исследовались на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR). СКР образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$ ($\gamma \sim 7$) и смешанного соединения ($x = y = 0,25$) в области колебаний атомов кислорода приведены на рис. 2. Интерпретация линий в СКР $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$ хорошо известна^{4,5}. В СКР смешанного соединения обращает на себя внимание сильная линия 533 см^{-1} , которая, по-видимому, обусловлена введением в исходную матрицу более легких атомов – Sc или Sr, что приводит к так называемому многомодовому поведению оптических колебаний в смешанных системах¹³. Именно с появлением в фононном спектре такого более высокочастотного (по сравнению со спектром $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\gamma$)

2) Для низкотемпературных сверхпроводников были сформулированы эмпирические правила Маттиаса: T_c растет с уменьшением массы атома, входящего в СП соединение и с увеличением его радиуса¹². Заметим, что оба этих атомных параметра определяют частоты колебаний кристаллической решетки.

колебания может быть связано повышение критической температуры T_c в $(Y_{0,75}Sc_{0,25})(Ba_{0,75}Sr_{0,25})_2Cu_3O_8$.

Совокупность приведенных данных подтверждает связь между колебательными частотами и критической температурой T_c , что может свидетельствовать о существенной роли электрон-фононного взаимодействия в механизме ВТСП.

Авторы благодарят В.С.Вихнина, Ю.М.Гальперина, А.А.Каплянского, А.С.Сигова, В.Б.Тимофеева за критические замечания, а И.О.Гречкову – за помощь в проведении технологических экспериментов.

Литература

1. Macfarlane R.M. et al. Sol. St. Comm., 1987, **63**, 831.
2. Burns G. et al. Phys. Rev. B, 1989, **39**, 775.
3. Поносков Ю.С., Болотин Г.А. Письма в ЖЭТФ, 1989, **49**, 16.
4. Баженов А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 162.
5. Лимонов М.Ф. и др. Письма в ЖТФ, 1988, **14**, 1235.
6. Буш А.А. и др. СФХТ, 1989, 2, № 9, в печати.
7. Гаспаров Л.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1989, **49**, 58.
8. Bergmann G., Rainer D. Zeitschrift für Physik, 1973, **263**, 59.
9. Берман И.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 634.
10. Александров И.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 449.
11. Гончаров А.Ф. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **48**, 453.
12. Головашкин А.И., Кузнецова Т.И. Труды ФИАН, 1984, **151**, 3.
13. Зингер Г.М. и др. ФТП, 1976, **10**, 479.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 мая 1989 г.
После переработки
31 июля 1989 г.