

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПЕРОВСИТОПОДОБНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $Ba_{1-x}K_xBiO_3$

Н.В. Анщукова, А.И. Головашкин, В.С. Горелик, Л.И. Иванова, И.А. Кульчицкий, К.В. Мицен, А.П. Русаков, Р.Н. Хашимов

*Впервые получены спектры комбинационного рассеяния света в безмедном высокотемпературном сверхпроводнике  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ . Проводится их сопоставление с соответствующими спектрами сегнетоэлектрических и известных сверхпроводящих керамик.*

Обнаружение эффекта высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в перовситоподобных структурах, характерных для сегнетоэлектриков, стимулировало исследования в направлении поиска взаимосвязи между явлениями сверхпроводимости и сегнетоэлектричества [1-4]. С этой точки зрения наблюдения эффекта сверхпроводимости при достаточно высоких температурах ( $T_c \sim 30$  К) в  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ , весьма близком по структуре к классическим сегнетоэлектрикам типа титаната бария и не содержащем меди, представляют большой интерес. В настоящей статье впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) в твердых растворах  $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$  для образцов, проявляющих различные резистивные свойства при низких температурах.

Образцы были приготовлены в виде керамики с полированной для проведения оптических исследований поверхностью. Специально выполненные исследования резистивных характеристик этих образцов показали, что полировка не приводила к существенному изменению сверхпроводящих характеристик. Меняя температурный режим, можно приготовить образцы с разными резистивными характеристиками.

Рис. 1 иллюстрирует характер изменения сопротивления образцов при низких температурах. При исследовании первого типа образцов (кривая 1) наблюдается типично полупроводниковый ход зависимости сопротивления от температуры (сверхпроводимость наблюдается только по магнитной восприимчивости).

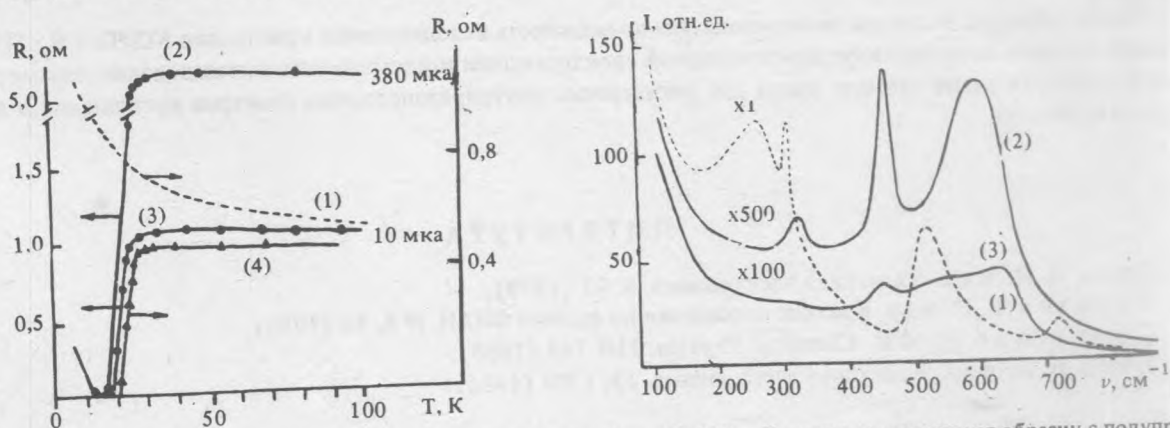


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления для керамик  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ . Пунктир соответствует образцу с полупроводниковым температурным ходом сопротивления; кружки – образцу, проявляющему сверхпроводящие свойства в ограниченном интервале температур; треугольники – образцу, проявляющему сверхпроводимость при всех температурах ниже  $T_c$ .

Рис. 2. Спектры КР перовситоподобных керамик: 1 – сегнетоэлектрическая керамика титаната бария; 2, 3 – спектры КР, соответствующие различным образцам керамик  $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$ .

Для второго типа (кривые 2, 3) наблюдается резистивный переход в сверхпроводящее состояние; однако такой переход осуществляется лишь при достаточно малых токах. Кроме того, для таких образцов при дальнейшем понижении температуры возникает обратный переход из сверхпроводящего состояния в нормальное. Для третьего типа образцов (кривая 4) полный сверхпроводящий переход происходит в широком интервале токов.

Спектры КР в обсуждаемых материалах регистрировались при комнатной температуре по схеме "на отражение" с использованием спектрометра U-1000, оснащенного голографическими решетками. Возбуждение спектров проводилось аргоновым лазером (длина волны 514,5 нм) при пониженной мощности генерации (50 мВт) с целью предотвращения существенного разогрева образца под действием лазерного излучения. Наряду со спектрами кристаллов  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  были получены в аналогичных условиях спектры КР сегнетоэлектрической керамики титаната бария (рис. 2) и сверхпроводящих керамик ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ). В спектре КР сегнетоэлектрической керамики ( $\text{BaTiO}_3$ ) наблюдаются довольно интенсивные полосы и резкий пик интенсивности. Они обусловлены фундаментальными оптическими колебаниями подрешеток титаната бария. В соответствии с правилами отбора для точечной группы симметрии этого кристалла ( $C_{4v} - 4mm$ ) такие колебания разрешены в спектре КР первого порядка. Полосы  $516$  и  $718 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям кислородных подрешеток вдоль сегнетоэлектрической оси  $Z$  и в плоскости, перпендикулярной к этой оси.

Как видно из рис. 2, положения максимумов в сегнетоэлектрической керамике и в керамиках  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ , соответствующих колебаниям кислородных подрешеток, практически не коррелируют друг с другом. Такой факт обусловлен различием в их структурах: керамика  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  относится к кубической сингонии (пространственная группа  $O_h^1$ ). Правила отбора для процессов КР в такой структуре существенно отличаются: в centrosymmetric структуре  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  процессы КР первого порядка согласно правилам отбора запрещены. Наблюдаемые на эксперименте полосы КР в образцах  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  можно объяснить как следствие нарушения правил отбора по волновому вектору, что обычно осуществляется в трансляционно-разупорядоченных системах, в частности, в твердых растворах. При такой интерпретации наблюдаемое распределение интенсивности в спектре КР характеризует функцию плотности фононных состояний, т.е. вклад колебаний всей зоны Бриллюэна в процесс рассеяния. Как видно из спектров, такая функция характеризуется большой протяженностью и сравнительно резким "обрывом" в области  $650 \text{ см}^{-1}$ .

Из рис. 2 следует также, что форма спектров КР в различных образцах керамик  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  несколько отличается: максимумы на кривой (2) проявляются более отчетливо, чем на кривой (1). Это можно объяснить возможностью существования двух близких по структуре фаз  $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ , проявляющих различные резистивные (рис. 1) свойства. Как показали эксперименты, фаза, соответствующая кривой (2) рис. 2, характерна для образцов с лучшими сверхпроводящими свойствами. Это подтверждено не только измерениями сопротивления, но и анализом эффекта Мейсснера: для образцов, соответствующих кривой (2), переход в сверхпроводящее состояние проходил в более узком интервале температур.

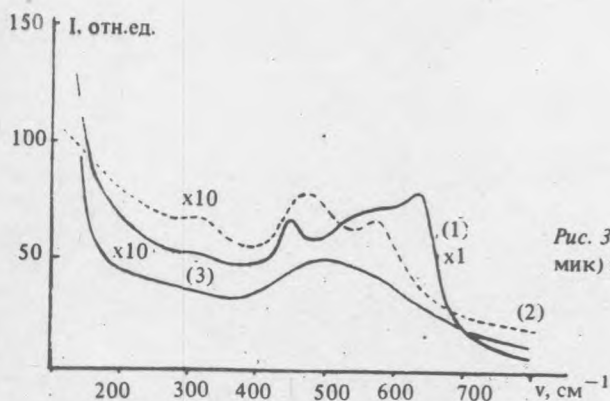


Рис. 3. Спектры КР высокотемпературных сверхпроводников (керамик): 1 -  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ , 2 -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , 3 -  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ .

На рис. 3 для сравнения приведены спектры КР в сверхпроводящей керамике  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  и в известных высокотемпературных сверхпроводящих керамиках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ . Интенсивность спектров КР в сверхпроводящей керамике  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  на порядок больше соответствующей интенсивности в ранее известных сверхпроводниках. Такой факт является весьма неожиданным, так как группа симметрии последних допускает КР первого порядка.

Таким образом, в данной работе установлено, что спектр КР в перовскитоподобном сверхпроводнике  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$  носит континуальный характер. Это связано с нарушением закона сохранения по импульсу в элементарных процессах рассеяния в трансляционно-разупорядоченной системе  $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ . Наблюдаемые в спектре КР максимумы интенсивности характеризуют особенности функции плотности состояний рассматриваемого материала. Обнаруженное отличие в виде спектров КР для различных образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  может быть объяснено как следствие присутствия в них двух фаз (металлической и полупроводниковой) в различных соотношениях.

Для дальнейшего уточнения затронутых вопросов необходимо проведение более детального рентгеноструктурного анализа, а также исследований спектров КР в области низкочастотных решеточных мод в широком интервале температур, включающем точку сверхпроводящего фазового перехода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В. Л. Труды ФИАН, **180**, 3 (1987).
2. Lefkowitz I. et al. *Ferroelectrics*, **51**, 173 (1984).
3. Копаев Ю. В. В монографии "Проблема высокотемпературной сверхпроводимости" под редакцией В.Л. Гинзбурга и Д.А. Киржница. М., Наука, 1977, с. 205.
4. Горелик В. С. Труды ФИАН, **180**, 87 (1987).

Поступила в редакцию 15 марта 1989 г.