

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА  
В КРИСТАЛЛАХ  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 

М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков, А. А. Новиков, П. П. Сырников

Соединения со структурой идеального перовскита  $ABO_3$  обладают кубической симметрией  $O_h^1$ , однако при изменении температуры, давления, варьировании состава большинство из них испытывают структурные фазовые переходы, сопровождающиеся понижением симметрии вплоть до моноклинной и связанные в основном с поворотами октаэдров  $BO_6$  либо смещениями ионов. В ряду таких соединений особое место занимает система  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  (ВКВ), которая обладает переходом в сверхпроводящее состояние и отличается при этом от большинства перовскитоподобных сверхпроводников тем, что в ее составе отсутствует медь [1, 2]. Исследование керамических образцов ВКВ показало, что область существования сверхпроводящей фазы лежит в ограниченном диапазоне концентраций  $0.25 \leq x \leq 0.4$  [3], причем наивысшая температура перехода  $T_c \sim 30$  К отмечалась у соединения  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ , обладающего кубической симметрией  $O_h^1$  [2, 4].

В настоящей работе исследовались кристаллы ВКВ, выращенные раствор-расплавным методом в платиновых тиглях. Для синтеза использовались реактивы  $K_2CO_3$ ,  $BaCO_3$  и  $Bi_2O_3$  марки «ОСЧ» в весовом соотношении, определяющем ориентировочный состав результирующего соединения как  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ . Полученные кристаллы представляли собой тонкие пластинки размером до 3—5 мм по одной из сторон в базисной плоскости XY. Измерения проводимости и магнитной восприимчивости показали отсутствие перехода в сверхпроводящее состояние, что может быть связано с тем, что в данных образцах концентрация калия отличается от оптимальной  $x=0.4$ .

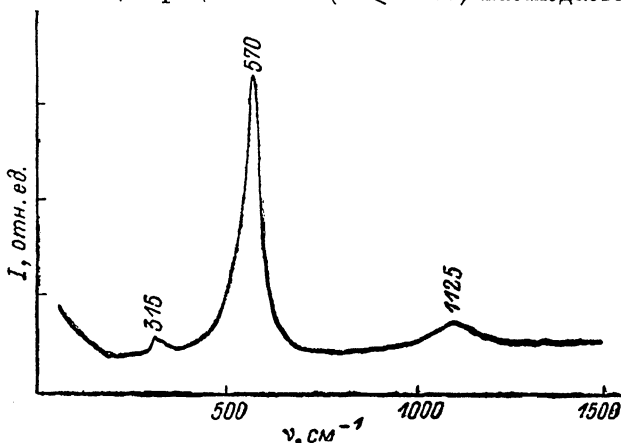
Целью данной работы являлось изучение спектров комбинационного рассеяния (СКР) кристаллов ВКВ. Ранее СКР I порядка (СКР-I) керамик ВКВ изучались в [5]; работы по исследованию СКР кристаллов ВКВ, а также по исследованию СКР II порядка (СКР-II) нам неизвестны.

СКР кристаллов ВКВ исследовались на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR) в поляризованном свете, в широком спектральном и температурном (10—300 К) интервалах. Использовался аргоновый лазер Spectra—Physics, мощность излучения на образце ( $\lambda=5145$  Å) не превышала 20 мВт. Изучалось рассеяние под углом  $40^\circ$ , а также  $180^\circ$  (рассеяние назад). СКР кристаллов ВКВ в поляризации XX приведены на рисунке. Отметим, что в диагональных поляризациях XX и YY спектры практически не отличались, а в скрещенных поляризациях интенсивность СКР была существенно меньше, новых линий при этом не наблюдалось. При комнатной температуре в СКР ВКВ наблюдаются интенсивная линия  $570$   $cm^{-1}$  с отличными от нуля диагональными компонентами  $\alpha_{XX} \simeq \alpha_{YY} \gg \alpha_{XY} \simeq 0$ , а также менее интенсивные линии  $315$  и  $1125$   $cm^{-1}$ , для которых выполняется соотношение  $\alpha_{XX} \simeq \alpha_{YY} > \alpha_{XY}$ .

Наличие в СКР-I кристаллов ВКВ интенсивных линий (в первую очередь  $570$   $cm^{-1}$ ) свидетельствует о понижении симметрии данных образцов, так как эти линии должны отсутствовать в СКР кристаллов с идеальной кубической решеткой перовскитов  $O_h^1$ . Действительно, фундаментальные колебания кубической решетки  $ABO_3$  с одной формульной единицей в элементарной ячейке имеют симметрию  $4F_{1u} + 4F_{2u}$  и, следовательно, запрещены в СКР-I. При понижении симметрии до орторомбической  $D_{2h}^{25}$  с учетом увеличения объема элементарной ячейки  $ABO_3$  набор оптических фундаментальных колебаний имеет вид  $4A_g$  (XX, YY, ZZ) +  $2B_{1g}$  (XY) +  $3B_{2g}$  (XZ) +  $3B_{3g}$  (YZ) +  $A_u$  +  $4B_{1u}$  +  $5B_{2u}$  +  $5B_{3u}$  [5] и в СКР-I разрешены, в частности,

четыре полносимметричных колебания  $A_g$ , с отличными от нуля компонентами тензора поляризуемости  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  и  $\alpha_{zz}$ . В случае колебаний любой другой симметрии эти компоненты равны нулю, поэтому линии 315, 570 и 1125  $\text{см}^{-1}$  имеют симметрию  $A_g$ , причем соотношение  $\alpha_{xy}=0$  строго не выполняется, по-видимому, из-за эффектов деполяризации, связанных с несовершенством кристаллов и значительной апертурой рассеяния света.

В результате измерений, выполненных ранее рентгеновскими и нейтронными методами при комнатной температуре на системе ВКВ, с изменением ее состава наблюдалась определенная последовательность концентрационных фазовых переходов. Так, соединение  $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  обладает неискаженной кубической перовскитоподобной структурной симметрии  $O_h^1$  [1]. При уменьшении концентрации калия ( $x < 0.375$ ) наблюдается понижение



СКР кристаллов ВКВ в поляризации XX при комнатной температуре.

симметрии. У соединения  $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{BiO}_3$  отмечалось увеличение элементарной ячейки, а симметрия определялась как тетрагональная либо орторомбическая [3], для  $\text{Ba}_{0.96}\text{K}_{0.04}\text{BiO}_3$  в [6] констатировалась орторомбическая структура. «Чистое» соединение  $\text{BaBiO}_3$  является моноклинным [1]. Результаты предварительных рентгеноструктурных исследований наших кристаллов ВКВ свидетельствуют о незначительном искажении кубической перовскитоподобной решетки  $O_h^1$ , что согласуется с выводами, сделанными на основании анализа СКР.

Учитывая высокую частоту колебания 570  $\text{см}^{-1}$  и по аналогии с интерпретацией СКР других висмутсодержащих перовскитоподобных соединений [7, 8], можно утверждать, что оно обусловлено смещениями наиболее легких атомов кислорода. Этот вывод подтверждается также результатами динамических расчетов функции плотности колебательных состояний кристаллической решетки ВКВ, проведенных в [9], на основании которых линию 570  $\text{см}^{-1}$  следует связать с валентными, а 315  $\text{см}^{-1}$  — с деформационными колебаниями атомов кислорода.

Высокочастотную полосу 1125  $\text{см}^{-1}$  можно интерпретировать как проявление СКР-II; поскольку удвоенная частота линии 570  $\text{см}^{-1}$  попадает в контур этой полосы, имеющей полуширину  $\Delta\nu \sim 70 \text{ см}^{-1}$ . Несовпадение максимума 1125  $\text{см}^{-1}$  с удвоенным значением  $570 \cdot 2 = 1140 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим обертоном в центре зоны Бриллюэна (ЗБ), можно объяснить существованием дисперсии оптической колебательной ветви, учитывая, что в СКР-II проявляется плотность фоновых состояний из различных точек ЗБ. Проявление полосы 1125  $\text{см}^{-1}$  преимущественно в поляризациях XX и YY также подтверждает предположение о ее связи с СКР-II: правила отбора для обертона колебательной ветви 590  $\text{см}^{-1}$  имеют вид  $A_g \otimes A_g = A_g$  (XX, YY, ZZ).

При охлаждении кристаллов ВКВ до  $T \sim 10 \text{ К}$  линия 570  $\text{см}^{-1}$  обнаруживает аномальное поведение — ее частота смягчается приблизительно на

$2 \text{ см}^{-1}$ , в то время как частота обертона испытывает обычное температурное ужесточение на  $15 \text{ см}^{-1}$ . Смягчение (хотя и незначительное) фундаментального колебания свидетельствует о потенциальной температурной неустойчивости кристаллической решетки ВКВ относительно валентных смещений атомов кислорода. Учитывая общее увеличение частоты обертона, можно сделать вывод о том, что смягчение в первую очередь происходит в центре ЗБ, а колебания с ненулевым волновым вектором, принадлежащие этой же ветви, характеризуются обычным температурным поведением.

Таким образом, в настоящей работе исследованы и интерпретированы поляризованные СКР кристаллов ВКВ, а также обнаружено различие в температурном поведении линий, соответствующих однофононным и двухфононным процессам.

Авторы благодарят Е. И. Головенчица за измерение магнитной восприимчивости кристаллов, а А. А. Каплянского и В. В. Леманова за внимание к работе и критические замечания.

#### Список литературы

- [1] Cava R. J. e. a. // Nature. 1988. V. 332. P. 814—816.
- [2] Batlogg B. e. a. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1670—1673.
- [3] Hinks D. G. e. a. // Nature. 1988. V. 333. P. 836—838.
- [4] Hinks D. G. e. a. // Nature. 1988. V. 335. P. 419—421.
- [5] McCarty K. F. e. a. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 4. P. 2662—2665.
- [6] Schneemeyer L. F. e. a. // Nature. 1988. V. 335. P. 421—423.
- [7] Дурчок С. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 282—285.
- [8] Буш А. А. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 104—113.
- [9] Shirai M. e. a. // Proc. «PHONONS 89», Heidelberg, FRG. World Scientific, Singapore, 1990. V. 1. P. 268—270.

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

Поступило в Редакцию  
12 июля 1990 г.