

УДК 535.375

© 1992

ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_{1-x}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_x\text{O}_{1.5-x/2}$

А. А. Буш, Ю. Э. Китаев, М. А. Куликов, М. Ф. Лимонов,
Ю. Ф. Марков, А. А. Новиков, В. П. Сиротинкин,
Ю. В. Титов, Р. А. Эварестов

Синтезированы кристаллы $\text{Bi}_{1-x}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_x\text{O}_{1.5-x/2}$, химический состав которых контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что эти кристаллы относятся к ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}m$). Методом зонных представлений пространственных групп проведен полный теоретико-групповой анализ оптических колебаний в особых точках зоны Бриллюэна кристаллической решетки $\text{Bi}_{1-x}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_x\text{O}_{1.5-x/2}$. Исследованы и интерпретированы спектры комбинационного рассеяния света этих кристаллов.

Для выяснения механизма возникновения высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в висмутсодержащих фазах 2201, 2212, 4413, 2223 системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO}_{1+\delta}$ [¹⁻³] в настоящее время проводятся всесторонние исследования их структуры и свойств. В этом плане полезную дополнительную информацию можно получить, исследуя родственные в кристаллохимическом отношении к ВТСП-фазам различные несверхпроводящие системы. К таким соединениям относятся, в частности, фазы переменного состава $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$, $\text{M}=\text{Sr}$ с $0.10 < x < 0.27$ и $\text{M}=\text{Ca}$ с $0.12 < x < 0.27$, образующиеся в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ [⁴⁻¹⁰]. Эти фазы имеют слоистые структуры, содержащие BiO и $(\text{Bi}, \text{M})\text{O}$ слои, близкие по составу и строению к слоям, имеющимся в структурах висмутовых ВТСП-соединений.

1. Синтез и рентгеноструктурные исследования

Выращивание кристаллов проводилось путем охлаждения расплавов смесей $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x[(1-y)\text{SrO} \cdot y\text{CaO}]$ (табл. 1) от 950 до 550 °С со скоростью 2 град/ч в алюминевых тиглях. Были получены прозрачные желтого цвета монокристаллы, имеющие слюдоподобный габитус с весьма выраженной спайностью вдоль плоскостей (001) (в гексагональной установке). Размеры монокристаллов достигали $0.1 \times 6 \times 6$ мм.

Принадлежность полученных кристаллов к фазе $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ (β -фаза по [^{4, 5}]) подтверждена рентгенографическими исследованиями, выполненными на дифрактометре ДРОН-3 (λCuK_α) и рентгеновском гониометре РГНС-2 методами порошка, качания и Вейссенберга. Найдено, что в соответствии с [⁴⁻¹⁰] кристаллы относятся к ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки в гексагональных осях $a \approx 3.9$ Å, $c \approx 28.5$ Å (табл. 1). Наблюдаемые систематические погасания рентгеновских рефлексов (hkl) с $-h+k+l=2n+1$ (n — целые числа) свидетельствуют о том, что структура кристаллов описывается одной из следующих трех пространственных групп: $R\bar{3}2$, $R\bar{3}m$ или $R\bar{3}m$. Отри-

пательный результат, полученный при тестировании кристаллов на пьезо- и пироэлектрический эффекты, связан, очевидно, с их центросимметричностью и позволяет выбрать для них пространственную группу $R\bar{3}m$.

Химический состав кристаллов определен методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на спектрометре САМЕВАХ-301 (табл. 1). При исследовании методами РСМА кристаллов № 1 (табл. 1) обнаружены вариации их химического состава по объему образцов в пределах $\text{Bi}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{O}_8 - \text{Bi}_{0.68}\text{Sr}_{0.32}\text{O}_8$, обусловленные наличием широкой области гомогенности данной фазы. Содержание примесных атомов Al в этих кристаллах, связанное с использованием алундовых тиглей, не превышало 0.05 атомных %.

Таблица 1

Данные о химических составах шихты и выращенных кристаллов, размерах их элементарных ячеек

№ п/п	Состав расплава	Результаты РСМА	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å
1	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$	$\text{Bi}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{O}_8$	$R\bar{3}m$	$a=3.970$ (5) $c=28.75$ (5)
2	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$	$\text{Bi}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{O}_8$	$R\bar{3}m$	$a=3.966$ (5) $c=28.30$ (5)
3	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{SrO}$ 0.5CaO	$\text{Bi}_{0.78}(\text{Sr}_{0.53}\text{Ca}_{0.47})_{0.22}\text{O}_8$	$R\bar{3}m$	$a=3.933$ (5) $c=28.15$ (5)
4	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$	$\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_8$	$R\bar{3}m$	$a=3.925$ (5) $c=27.75$ (2)
5	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$	$\text{Bi}_{3.08}\text{Sr}_{4.83}\text{Al}_6\text{O}_8$	$C2/m$ или $C2$, или Cm	$a=30.80$ (5) $b=17.72$ (5) $c=16.20$ (5) $\beta=110.0$ (5) ⁰

При рентгенографических исследованиях и РСМА были выделены также моноклинные Al-содержащие монокристаллы состава $\text{Bi}_{3-x}\text{Sr}_{5-x}\text{Al}_6\text{O}_8$ (табл. 1). Эти кристаллы имеют желтую окраску, прозрачны, обладают близким к изометрическому габитусом, не проявляют выраженной спайности, их размеры достигают $0.3 \times 0.5 \times 0.5$ мм. Образование этих кристаллов связано, очевидно, с взаимодействием расплава с алундовыми тиглями.

2. Теоретико-групповой анализ симметрии нормальных колебаний

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, выполненного в настоящей работе, а также результатам работы [6], рассматриваемые кристаллы β -фазы имеют симметрию, описываемую пространственной группой D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) (ромбоэдрическая сингония).

В соответствии с данными [6] для соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($\text{M}=\text{Sr}$, $x=0.235$) размещение атомов в примитивной ячейке по позициям симметрии (позициям Уайкофа) имеет следующий вид: в позиции $1a$ с координатами (000) в гексагональной установке находятся атомы Sr и Bi1 (0.705 Sr и 0.295 Bi), а в позициях $2c(00z)(00\bar{z})$ — атомы Bi2, O2 и O3. Небольшое число (0.148) атомов O1 размещается в междоузлиях в общей позиции симметрии. Общее число формульных единиц в примитивной ячейке равно 3. Кристаллическая структура изображена на рис. 1.

Как было установлено в настоящей работе, все кристаллы β -фазы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ имеют симметрию, описываемую одной и той же пространствен-

ной группой $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$. Предположим, что при изменении x и y изменяются только относительные числа заполнения соответствующих позиций Уайкофа без изменения кристаллической структуры соединений. Следовательно, результаты анализа, проведенного для $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x=0.235$), можно распространить и на другие соединения этого ряда.

Для нахождения симметрии фононов используем метод зонных представлений (ЗП) пространственных групп [11, 12], который, особенно для кристаллов с большим числом атомов в примитивной ячейке, оказывается значительно более эффективным, чем традиционный метод фактор-группы [13].

Результаты теоретико-группового анализа симметрии нормальных колебаний соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x=0.235$) представлены в табл. 2. В стб. 1 указаны атомы, находящиеся в соответствующих позициях Уайкофа, приведенных в стб. 2 вместе с координатами этих позиций в гексагональной упаковке и соответствующими локальными группами симметрии. (Обозначения даны в соответствии с [14]). В стб. 3 приведены те неприводимые представления

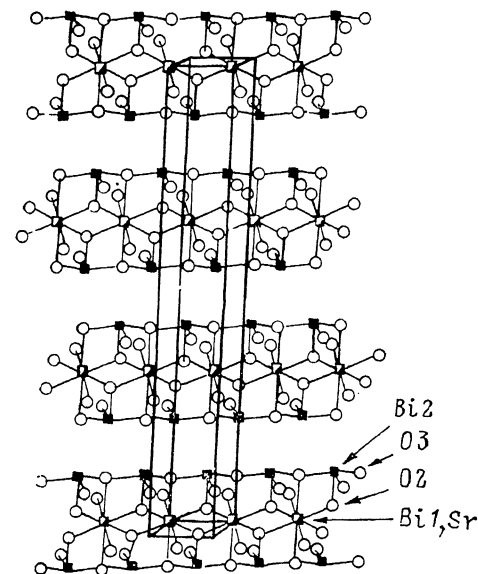


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x=0.235$) согласно [6].

(НП) локальной группы, по которым преобразуются компоненты векторов локальных смещений атомов (x, y, z). (Обозначения НП локальных групп совпадают с приведенными в [15]). Стб. 4—7 содержат индексы ЗП в k -базисе, полученных индуцированием с соответствующих НП локальной группы. Индексы ЗП

Таблица 2

Симметрия фононов в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x=0.235$)*

$D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$			$\Gamma_{(000)}$ D_{3d}	T $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ D_{3d}	F $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ C_{2h}	L $\left(00 \frac{1}{2}\right)$ C_{2h}
1	2	3	4	5	6	7
Bi1/Sr	1a	$a_{2u}(z)$	2 ⁻	2 ⁻	2 ⁻	2 ⁻
	(000) D_{3d}	$e_u(x, y)$	3 ⁻	3 ⁻	1 ⁻ 2 ⁻	1 ⁻ 2 ⁻
Bi2	2c					
	O2 (00z)	$a_1(z)$	1 ⁺ 2 ⁻	1 ⁺ 2 ⁻	1 ⁺ 2 ⁻	1 ⁺ 2 ⁻
O3	C_{3v}	$e(x, y)$	3 ⁺ 3 ⁻	3 ⁺ 3 ⁻	1 ⁺ 2 ⁺	1 ⁺ 2 ⁺

* Атомы кислорода O1 в таблице не указаны. Они дают вклады во все нормальные колебания.

в k -базисе представляют собой наборы индексов полных НП пространственной группы, по которым может быть разложено соответствующее ЗП и которые определяют симметрию нормальных колебаний кристалла. Нумерация полных

НП совпадает с нумерацией однозначно связанных с ними НП групп волнового вектора. Отметим, что ЗП может быть полностью охарактеризовано заданием наборов НП групп волнового вектора только в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна (ЗБ). В остальных точках ЗБ это ЗП может быть получено из условий совместности. (Символы точек высокой симметрии ЗБ, их координаты в единицах векторов обратной решетки и соответствующие точечные группы волнового вектора приведены в названиях стб. 4—7; НП групп волнового вектора даны в обозначениях [16]).

Табл. 2 позволяет определить полное колебательное представление в точках высокой симметрии ЗБ и, что особенно важно для интерпретации колебательных спектров, установить, смещения каких атомов дают вклады в нормальные колебания определенной симметрии.

Так, например, полное колебательное представление в центре ЗБ (точка Γ) имеет вид (в скобках указаны атомы, дающие вклады в данное нормальное колебание, где верхние индексы у атомов обозначают компоненты соответствующих локальных смещений, а нижние — позиции Уайкофа, в которой находится данный атом)

$$\Gamma_{\text{opt}} + \Gamma_{\text{ак}} = 3\Gamma_1^+(Bi2_c^z; O2_c^z; O3_c^z) + 3\Gamma_3^+(Bi2_c^{xy}; O2_c^{xy}; O3_c^{xy}) + \\ + 4\Gamma_2^-(Bi1/Sr_a^z; Bi2_c^z; O2_c^z; O3_c^z) + 4\Gamma_3^-(Bi1/Sr_a^{xy}; Bi2_c^{xy}; O2_c^{xy}; O3_c^{xy}),$$

где

$$\Gamma_{\text{ак}} = \Gamma_2^-(A_{2u}) + \Gamma_3^-(E_u).$$

Анализ правил отбора показывает, что в спектрах комбинационного рассеяния света (СКР) первого порядка активны фононы с симметрией $\Gamma_1^+(A_{1g})$ в геометриях рассеяния (xx) , (yy) и (zz) (в скобках указаны поляризации падающего и рассеянного света) и $\Gamma_3^+(E_g)$ в геометриях рассеяния (xx) , (yy) и (yz) либо (xy) и (xz) . Таким образом, в СКР первого порядка правилами отбора разрешены

$$\Gamma = 3A_{1g}(xx, yy, zz) + 3E_g(xx, yy, yz; xy, xz).$$

В исследуемых нами соединениях в позиции $1a$, по-видимому, могут находиться атомы трех химических элементов Sr, Ca и Bi (изменяются только вероятности заполнения). Заполнение позиций $2c$ при изменении химического состава не меняется. Поэтому результаты проведенного теоретико-группового анализа справедливы для всех кристаллов β -фазы системы $Bi_{1-x}(Sr_{1-y}Ca_y)_xO_{1.5-x/2}$.

3. Исследование и интерпретация спектров комбинационного рассеяния света

Длинноволновые оптические колебания в кристаллах $Bi_{1-x}M_xO_{1.5-x/2}$ экспериментально исследовались методом комбинационного рассеяния света. СКР изучались на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR) в поляризованном свете, в стоксовой и антистоксовой областях спектра при комнатной температуре. СКР возбуждались с помощью Ar-лазера Spectra—Physics, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, $P < 20 \text{ мВт}$ на образце либо He—Ne-лазера, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $P \approx 5 \text{ мВт}$. Спектральная щель прибора составляла 4 см^{-1} . Низкий уровень рассеянного света в спектрометре позволил исследовать СКР начиная с $\approx 10 \text{ см}^{-1}$.

СКР кристаллов $Bi_{0.70}Sr_{0.30}O_8$ (№ 1 в табл. 1), $Bi_{0.85}Ca_{0.15}O_8$ (№ 4) и $Bi_{0.78}(Sr_{0.53}Ca_{0.47})_{0.22}O_8$ (№ 3) приведены на рис. 2, 3, а частоты пяти наиболее интенсивных линий — в табл. 3. Интерпретацию этих спектров проведем, основываясь на результатах выполненного теоретико-группового анализа, учитывая при этом существенную разницу в атомных весах элементов, образующих эти соединения: Bi (209), Sr (88), Ca (40) и O (16).

В низкочастотной области СКР наблюдаются три линии (рис. 2). Самая низкочастотная линия проявляется преимущественно в поляризациях xu и xz , ее частота практически не меняется при замещении $Sr \leftrightarrow Ca$ и составляет $43-44 \text{ см}^{-1}$. Частота второй, наиболее интенсивной в спектрах линии также неизменна в СКР всех последованных кристаллов ($82-83 \text{ см}^{-1}$); эта линия наблюдается преимущественно в поляризациях xx , yu , а наиболее четко — в zz (рис. 3). Учитывая независимость

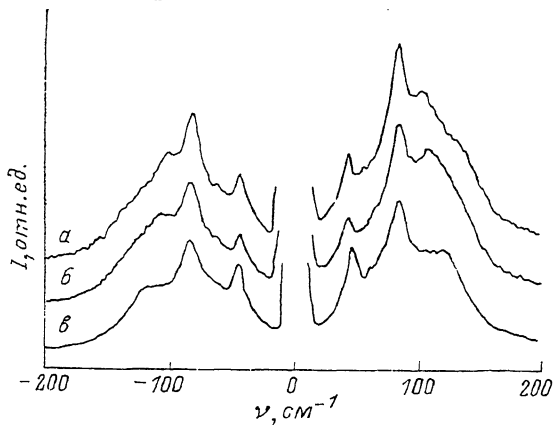


Рис. 2. Низкочастотные СКР кристаллов $Bi_{0.70}Sr_{0.30}O_8$ (а), $Bi_{0.78}(Sr_{0.53}Ca_{0.47})_{0.22}O_8$ (б) и $Bi_{0.85}Ca_{0.15}O_8$ (в) в стоксовой и антистоксовой областях спектра в поляризации xu .

частот двух обсуждаемых линий от соотношения концентрации Sr и Ca , их поляризационные свойства, а также тот факт, что, согласно правилам отбора (табл. 2), в СКР разрешены именно два различных колебания, обусловленных самыми тяжелыми атомами структуры — атомами висмута (расположенными в позиции $Bi2$), данные линии можно однозначно связать с колебаниями атомов $Bi2$ симметрии E_g и A_{1g} соответственно.

К двум описанным линиям в спектрах примыкает полоса в области $100-140 \text{ см}^{-1}$, частота которой уже зависит от парциального содержания Sr и Ca , возрастая с увеличением концентрации более легких атомов Ca (рис. 2, табл. 3). Следовательно, она должна определяться колебаниями этих атомов. Однако, согласно результатам симметричного анализа, колебания Sr и Ca запрещены в СКР 1-го порядка. Поэтому эта линия может быть обусловлена нарушением правил отбора по импульсу из-за неупорядоченного рас-

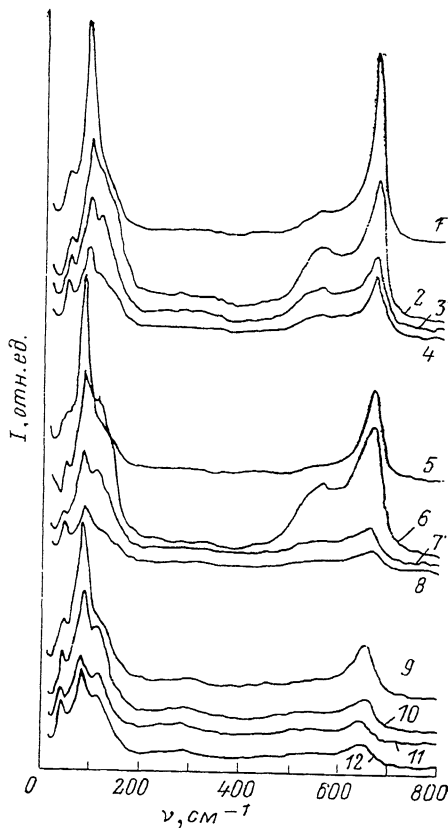


Рис. 3. СКР кристаллов $Bi_{0.70}Sr_{0.30}O_8$ в поляризациях zz (1), xx (2), xu (3), xz (4), кристаллов $Bi_{0.78}(Sr_{0.53}Ca_{0.47})_{0.22}O_8$ в поляризациях zz (5), xx (6), xu (7), xz (8), кристаллов $Bi_{0.85}Ca_{0.15}O_8$ в поляризациях zz (9), xx (10), xu (11), xz (12).

пределения атомов Sr и Ca в висмутовой подрешетке. Не исключено также, что, вопреки выводам работы [6], часть атомов Sr и Ca замещает атомы Bi , находящиеся в позиции $Bi2$, а не только $Bi1$. В этом случае колебания Sr и Ca становятся разрешенными в СКР 1-го порядка.

В высокочастотной области СКР наблюдаются две интенсивные линии в диапазонах ≈ 550 и 660 см^{-1} , частоты которых меняются незначительно при переходе от одного соединения к другому (табл. 3). Линия 550 см^{-1} практически не наблюдается в поляризации zz , а линия 660 см^{-1} , наоборот, имеет наибольшую интенсивность именно в zz . Эти линии обусловлены колебаниями легких атомов кислорода и имеют симметрию соответственно E_g и A_{1g} . Заметим, что интенсивная линия в области $620\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ наблюдается в СКР всех Вi-содержащих ВТСИ-соединений и связывается с полносимметричными колебаниями атомов кислорода, расположенных в плоскостях ВiО [17, 18]. Аналогом такой плоскости в структуре $\text{Вi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ является плоскость $\text{Вi}_2\text{O}_3$, поэтому линия 650 см^{-1} определяется A_{1g} -колебаниями атомов О3. Линию 550 см^{-1} можно связать с колебаниями кислорода в тех плоскостях, где атомы Вi частично замещены Sr или Ca, т. е. с E_g -колебаниями атомов О2.

Таблица 3
Частоты и интерпретация линий
в СКР кристаллов $\text{Вi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$

Соединение	Частота, см^{-1} ; интерпретация				
	E_g (Вi2)	A_{1g} (Вi2)	Sr/Ca	E_g (O2)	A_{1g} (O3)
$\text{Вi}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{O}_8$	43	82	≈ 103	≈ 555	663
$\text{Вi}_{0.78}(\text{Sr}_{0.53}\text{Ca}_{0.47})_{0.22}\text{O}_8$	43	83	≈ 111	≈ 550	664
$\text{Вi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_8$	44	83	≈ 120	≈ 550	651

Отметим, что в среднечастотной области спектра ($200\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) интенсивные линии отсутствуют в СКР всех исследованных соединений. Слабые полосы наблюдаются в СКР $\text{Вi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_8$ в области частот ≈ 280 и 510 см^{-1} . Они могут быть соотнесены с двумя последними неприписанными колебаниями, разрешенными правилами отбора в СКР 1-го порядка, т. е. A_{1g} -колебаниями атомов О2 и E_g -колебаниями атомов О3.

Таким образом, в настоящей работе синтезированы и исследованы кристаллы системы $\text{Вi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1.5-x/2}$; выполнен полный теоретико-групповой анализ оптических колебаний их кристаллической решетки, на основании которого интерпретированы спектры комбинационного рассеяния света. В результате в спектрах удалось однозначно выделить линии, соответствующие колебаниям различной симметрии атомов Вi и кислорода, расположенного в ВiО-либо в (Вi, Sr, Ca)О-плоскостях.

Авторы благодарят А. А. Каплянско и А. Г. Панфилова за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Sleight A. W. // Science. 1989. V. 242. N 4885. P. 1519—1527.
- [2] Reveau D., Michel C., Hervieu M. // J. Sol. State Chem. 1989. V. 85. N 2. P. 181—204; V. 88. N 1. P. 140—162.
- [3] Буш А. А. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 9. С. 2026—2030.
- [4] Conflant P., Boivin J.-C., Thomas D. // J. Sol. State Chem. 1976. V. 18. N 2. P. 133—140.
- [5] Guillermo R., Conflant P., Boivin J.-C., Thomas D. // Revue de Chimie minerale. 1978. T. 15. N 2. P. 153—159.
- [6] Conflant P., Boivin J.-C., Thomas D. // J. Sol. State Chem. 1980. V. 35. N 2. P. 192—199.
- [7] Blover S. K., Greaves C. // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. N 5. P. 765—772.
- [8] Lee C. L. // J. Mat. Res. 1990. V. 5. N 7. P. 1403—1408.
- [9] Horyn R., Halow I. F., Zlaja J., Wolcyz M. // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. P. 347—355.
- [10] Слободин Б. В., Фотиев А. А., Пахомова Н. А. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 2. С. 510—512.

- [11] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.
- [12] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления пространственных групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [13] Rousseau D. L., Bauman R. P., Porto S. P. S. // *J. Raman Spectrosc.* 1981. V. 10. P. 253—290.
- [14] *International Tables for Crystallography* / Ed. T. Hahn. V. A. Space Group Symmetry. Dordrecht—Boston: D. Reidel Publ. Co., 1983. 854 p.
- [15] Bradley C. J., Cracknell A. P. *The mathematical theory of symmetry in solids.* Oxford: University Press, 1972. 745 p.
- [16] Miller S. C., Love W. F. *Tables of irreducible representations and corepresentations of magnetic space groups.* Boulder (Colorado): Pruett Press, 1967. 1095 p.
- [17] Дурчок С., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Неврива М., Поллерт Э., Триска А. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 7. С. 282—285.
- [18] Буш А. А., Гладышев В. И., Голуб А. А., Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Маштаков О. Ю., Миrowsкий В. Ю., Панфилов А. Г. // *СФХТ.* 1989. Т. 2. № 9. С. 104—113.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
16 июля 1991 г.