

Комбинационное рассеяние света в монокристалле Bi_2TeO_5

© К.В. Доморацкий, В.И. Пастухов, А.Ю. Кудзин, Л.Я. Садовская, В.М. Ризак*, В.А. Стефанович*

Днепропетровский государственный университет,
49625 Днепропетровск, Украина

*Ужгородский государственный университет,
294000 Ужгород, Украина

E-mail: elf@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1999 г.)

Впервые исследованы поляризованные спектры комбинационного рассеяния света монокристаллом Bi_2TeO_5 . Выполнен теоретико-групповой анализ колебательного спектра первого порядка. Количество экспериментально наблюдаемых полос меньше предсказываемого числа нормальных мод. В спектрах выделяются области с подобным характером полос. На основе спектральных данных веществ, в которых имеются висмут- и теллур-кислородные комплексы, проводится идентификация отдельных участков спектров Bi_2TeO_5 .

Теллурид висмута (Bi_2TeO_5) исследован в ряде работ [1–4] как материал с перспективными фоторефрактивными и акустооптическими свойствами. Представляет интерес исследование динамики решетки монокристалла. В [3,4] сообщается об исследованиях колебательных спектров Bi_2TeO_5 в области частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ методом ИК-спектроскопии. Сведениями о спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) этого монокристалла авторы не располагают.

Цель данной работы — симметричный анализ фундаментальных колебаний монокристалла Bi_2TeO_5 и их экспериментальное исследование с помощью КРС.

1. Теоретико-групповой анализ

Теллурид висмута имеет ромбическую структуру и относится к нецентросимметричной пространственной группе $A_{2m}2$. Элементарная ячейка Bi_2TeO_5 с параметрами $a = 11.602$, $b = 16.461$, $c = 5.523$ Å содержит $Z = 8$ формульных единиц ($N = 8Z = 64$ атома) [5].

Для теоретико-группового анализа колебательного спектра первого порядка в Bi_2TeO_5 использовался метод, основанный на позиционной симметрии атомов [6]. Количество полос, отвечающих одночастичным взаимодействиям, должно соответствовать количеству атомов примитивной ячейки. Поскольку элементарная ячейка теллурида висмута базоцентрированная, то при анализе учитывались колебания лишь половины ее атомов ($n = 32$ атома). Получено, что $3n = 96$ нормальных колебаний атомов Bi_2TeO_5 следующим образом распределены по типам симметрии:

$$24A_1 + 22A_2 + 25B_1 + 22B_2 \text{ (оптические),}$$

$$A_1 + B_1 + B_2 \text{ (акустические).}$$

Колебания типов $A_1(z)$, $B_1(x)$, $B_2(y)$ — полярные (ИК-активные).

2. Методика эксперимента

Монокристаллы теллурида висмута выращивались методом Чохральского. Для роста использовалась шихта, приготовленная из смеси компонент Bi_2O_3 и TeO_2 марки "осч" в отношении 47 и 53 mol.% соответственно. Технологический процесс получения монокристаллов Bi_2TeO_5 описан в работе [7]. Были приготовлены два образца в виде параллелепипедов $4.5 \times 7.5 \times 9$ и $5 \times 12 \times 6$ mm с ребрами вдоль ромбических кристаллографических осей $X \parallel a$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$.

Поляризованные спектры КРС измерялись на спектрометрах ДФС-24 (для возбуждения использовалось излучение He–Ne лазера с длиной волны 632.8 nm, мощностью 50 mW) и ДФС-12 (при возбуждении излучением второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера с длиной волны 532.05 nm, мощностью 300 mW). Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Использовалась 90-градусная геометрия эксперимента. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец собирающей линзой. Регистрация спектров осуществлялась по методу счета фотонов с применением охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-79. В статье приводятся и обсуждаются результаты измерений на спектрометре ДФС-12, поскольку в этом случае удалось добиться лучшего отношения сигнал/шум.

3. Спектры КРС и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены спектры КРС монокристаллического образца Bi_2TeO_5 , полученные на спектрометре ДФС-12 при комнатной температуре. Обнаруженное экспериментально количество колебательных полос (указано на рисунках в скобках после геометрии рассеяния) меньше числа нормальных мод, предсказываемого теоретико-групповым анализом. Приведенные на рис. 2 спектры смешанных колебаний совместно с фрагментами спектров чисто поперечных фононов отражают продольно-поперечное расщепление полярных колебаний в Bi_2TeO_5 для B_1 и B_2 представлений. Поскольку расщепление мало, то можно полагать, что ионный вклад

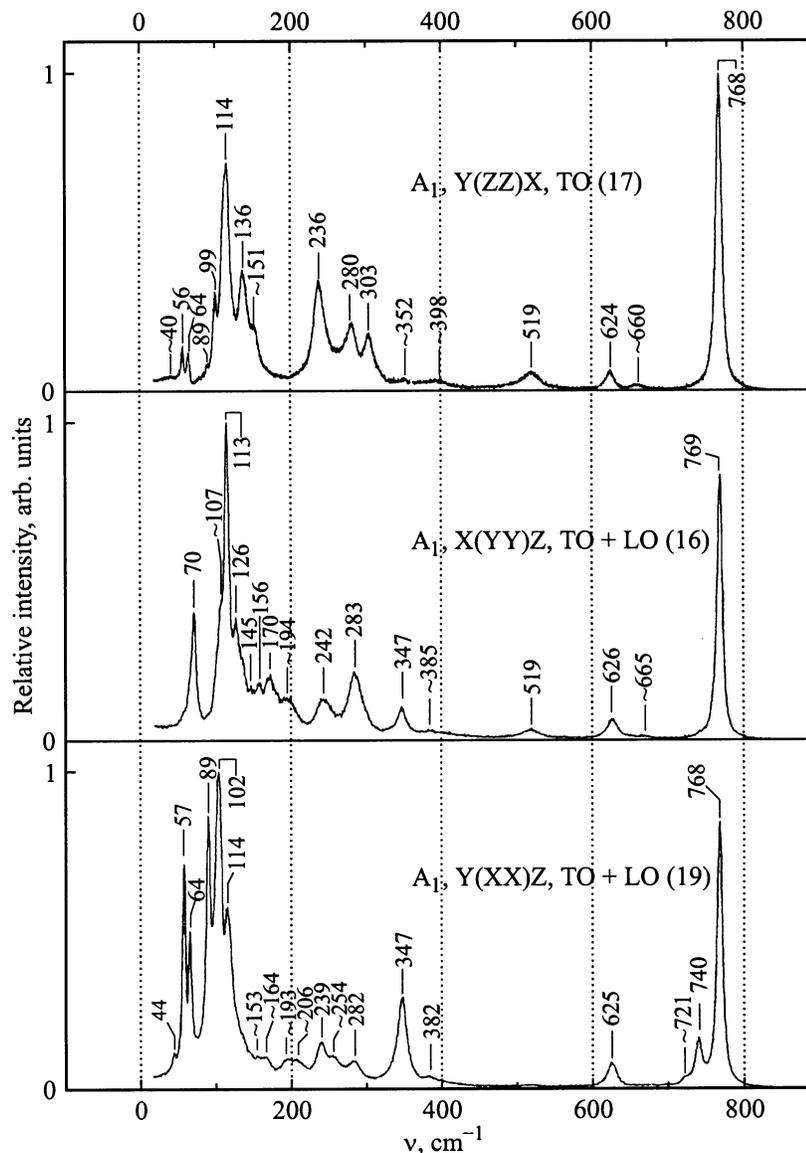


Рис. 1. Спектры КРС Bi_2TeO_5 для диагональных компонент тензора КРС.

в поляризацию невелик, однако он вполне доступен для исследования методом КРС.

Область спектра ниже 150 cm^{-1} характеризуется наличием узких, частично перекрывающихся друг с другом полос — как достаточно интенсивных, так и малой интенсивности. Выше этой области ($150\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) в основном наблюдаются менее интенсивные и более широкие полосы. На участке $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ полосы практически отсутствуют. Высокочастотная область (выше 600 cm^{-1}) характеризуется наличием отдельных полос с различной степенью затухания. В молекулярных кристаллах взаимодействие между молекулами, их трансляции и либрации проявляются в низкочастотной области спектра (внешние колебания). Внутримолекулярные колебания являются более высокочастотными (внутренние колебания). Иногда такое разделение проводят для ионных комплексов в ионно-ковалентных кристаллах.

В теллурите висмута выделялось несколько структурных единиц [5]. Область частот ниже 150 cm^{-1} , вероятно, характеризует в основном деформационные колебания Bi-O-Bi , Bi-O-Te и Te-O-Te связей, которые условно можно трактовать как взаимодействия разного типа координационных многогранников. Полосы выше 150 cm^{-1} скорее всего связаны с колебаниями внутри комплексов, имеющихся в Bi_2TeO_5 .

Для структуры Bi_2TeO_5 определены три типа висмут-кислородных полиэдров с координацией по кислороду семь, восемь [5]. Аналогичные висмут-кислородные семикоординированные структурные многогранники выделяются в силленитах, например в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [8]. Спектры КРС для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и силленитов имеют подобный характер [9]. Спектральная область, в которой наблюдаются колебательные моды $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ограничивается полосой 445 cm^{-1} . В силленитах с этой полосой коррелиру-

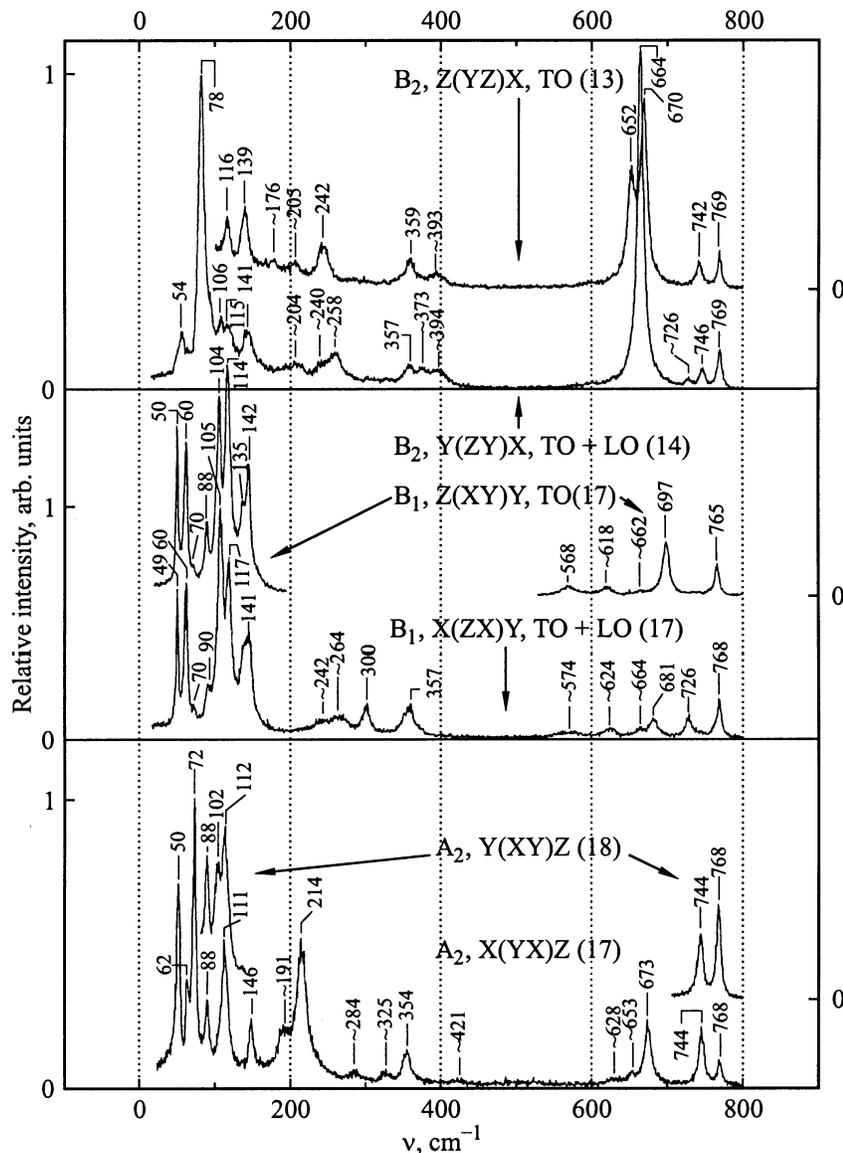


Рис. 2. Спектры КРС Bi_2TeO_5 для недиагональных компонент тензора КРС.

ет полоса вблизи 530 cm^{-1} , однако область колебаний Bi-O связей авторы [9] ограничивают частотой 650 cm^{-1} . Вероятно, большинство полос области $150\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ спектров Bi_2TeO_5 можно отнести к колебаниям в висмут-кислородных полиэдрах.

Атом теллура в решетке Bi_2TeO_5 имеет ближайшее анионное окружение из пяти атомов кислорода. Сопоставление длин связей Te-O дает основание выделить в качестве основной структурной единицы пирамидальный комплекс TeO_3 [5], молекулярная симметрия которого в данном кристалле описывается группой общей симметрии C_1 . Частоты внутренних колебаний, полученные для свободного иона TeO_3^{2-} симметрии C_{3v} в водном растворе $\alpha\text{-TeO}_3$, согласно [10], равны: $\nu_1^v(A_1) = 758$, $\nu_2^v(E) = 703$, $\nu_3^d(A_1) = 364$ и $\nu_4^d(E) = 326\text{ cm}^{-1}$ (ν — валентные, d — деформационные колебания).

Наблюдаемая в спектрах Bi_2TeO_5 корреляция частот полос области $650\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ со значениями ν^d для TeO_3^{2-} , а также практически полное отсутствие активности фононов в прилегающей к ней более низкочастотной области (рис. 1, 2) позволяют отнести полосы из области $650\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ в спектрах Bi_2TeO_5 к валентным колебаниям комплекса TeO_3 .

В работе [3] по изучению ИК-спектров теллуриата висмута проводится аналогичное отнесение полос области $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ к колебаниям висмут- и теллур-кислородных связей.

В висмут-кислородных полиэдрах Bi_2TeO_5 и силленитов многие Bi-O связи имеют близкие длины. Как видно из рис. 1, полосы 519 и $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ полносимметричного представления A_1 лежат обособлено от соседних полос. В спектрах силленитов с ними коррелируют полосы

~ 537 и 621 cm^{-1} [9]. Очевидно, первые можно интерпретировать аналогично, т.е. связать с валентными колебаниями одинаковых для рассматриваемых материалов связей $\text{Bi}-\text{O}$ [11]. Следует отметить, что в Bi_2TeO_5 связь, отвечающая первой полосе, слабее и частота соответствующего колебания ниже, а расположение второй полосы может свидетельствовать о несколько большей прочности данной $\text{Bi}-\text{O}$ связи в теллуриде висмута, чем в селенитах.

Различие ширины полос в областях выше и ниже 150 cm^{-1} , характерное для теллурида висмута, наблюдается и для других висмутсодержащих оксидов, рассмотренных выше [9]. Большую ширину полос области "внутрикомплексных" колебаний связывают с позиционным разупорядочением полиэдрических комплексов. Такое разупорядочение в кристаллохимическом подходе объясняется гибридизацией связей у элементов, имеющих незаполненные внутренние орбитали (при заполненных внешних) и находящиеся в полиэдрическом окружении кислорода [9,12]. Подобный характер связей обуславливает не только значительную ширину полос в более высокочастотной области, но и ее температурную чувствительность [9]. В пользу определяющей роли механизма позиционного разупорядочения в Bi_2TeO_5 свидетельствует значительное увеличение ширины полос области $150-650 \text{ cm}^{-1}$, полученное при нагревании от 100 до 633 К в геометрии $y(zz)x$ (например, с 10 до 30 cm^{-1} для полосы 236 cm^{-1}). Для валентных колебаний $\text{Te}-\text{O}$ также наблюдалось уширение полос с ростом температуры. Вероятно, что и теллуридо-кислородные комплексы находятся в состоянии подобного разупорядочения. Это может быть основной причиной расхождения между спектрами, полученными экспериментально при комнатной температуре, и результатами теоретико-группового анализа.

В заключение авторы выражают благодарность В.М. Горбенко за помощь в приготовлении образцов.

Список литературы

- [1] I. Foldvari, Huimin Liu, Richard C. Powell, A. Peter. *J. Appl. Phys.* **71**, 11, 5465 (1992).
- [2] А.М. Антоненко, В.М. Горбенко, Л.Я. Садовская, С.Ю. Ермаков. *ФТТ* **38**, 3, 938 (1996).
- [3] В.В. Куча, А.В. Хомич, В.Б. Кравченко, П.И. Перов. *Неорг. материалы* **20**, 2, 314 (1984).
- [4] I. Folvari, A. Peter, L.A. Kappers, O.R. Gilliam, R. Capelletti. *J. Mater. Sci.* **27**, 750 (1992).
- [5] D. Mercurio, M. El Farissi, B. Frit, P. Goursat. *Mater. Chem. Phys.* **12**, 9, 467 (1983).
- [6] Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. *Оптические колебательные спектры кристаллов.* Наука, М. (1984). 232 с.
- [7] K.V. Domoratsky, A.Yu. Kudzin, L.Ya. Sadovskaya, G.Ch. Sokolyanskii. *Ferroelectrics* **214**, 191 (1998).
- [8] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Berdstein. *J. Chem. Phys.* **47**, 4034 (1967).
- [9] R.J. Betsch, W.B. White. *Spectrochimica Acta.* **34A**, 505 (1978).
- [10] К. Накамото. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.* Мир, М. (1991). 536 с.
- [11] W. Wojdowski. *Phys. Stat. Sol. (b)* **130**, 121 (1985).
- [12] А.К. Яхкин. В кн.: *Структура и физико-химические свойства неорганических стекол / Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской.* Химия, Л. (1974). 360 с.