

# Фононные спектры La-содержащих твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , измеренные методом неупругого рассеяния нейтронов

© А.В. Кнотко, В.И. Путляев, С.И. Морозов\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\* ГНЦ РФ „Физико-энергетический институт“ им. акад. Лейпунского,  
249020 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

(Поступила в Редакцию 14 июня 2001 г.)

В окончательной редакции 13 сентября 2001 г.)

Методом неупругого рассеяния нейтронов на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ исследованы фононные спектры твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = y = 0$ ;  $x = 0, y = 0.25$ ;  $x = 0.25, y = 0$ ;  $x = 0, y = 0.5$ ). Из полнопрофильного анализа рентгенодифракционных данных получена оценка распределения атомов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) и La по позициям Ca и Sr структуры  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Проведено соотнесение основных особенностей фононного спектра преимущественным колебаниям определенных атомов. В частности, сопоставление рентгеноструктурных и спектроскопических данных указывает на одномодовый характер поведения особенности, отвечающей колебаниям катионов в кристаллографических позициях атомов Sr исходной структуры 2212 (около 11 meV). Замещение ЩЗЭ на La приводит к модификации высокочастотной ( $> 40$  meV) части фононного спектра (отвечающей колебаниям кислорода в слоях SrO и  $\text{CuO}_2$  структуры  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) и изменениям граничных частот спектров твердых растворов различного содержания. Сравнение результатов, полученных в настоящей работе, с ранее исследованными спектрами соединения 2212 при замещении Ca на Nd указывает на связь формы и интенсивности высокочастотных колебаний спектров исследуемых образцов со средним зарядом катионов в слое SrO структуры  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

Гетеровалентное катионное замещение в различные кристаллографические позиции играет важную роль в модификации функциональных свойств высокотемпературных сверхпроводников ( $T_c$ ,  $J_c$ , проводимость при комнатной температуре и т.д.). Сверхпроводящие материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) перспективны для практического применения в виде кабелей и лент. Значительный интерес при этом представляют твердые растворы замещения щелочноземельных элементов на редкоземельные в структуре Bi2212. Данное замещение может проводиться в широком концентрационном интервале и при некоторой степени замещения приводит к переходу металл-полупроводник, вызываемому, уменьшением концентрации носителей заряда (дырок) в слоях  $\text{CuO}_2$  при гетеровалентном замещении [1,2]. В связи с важностью электрон-фононных взаимодействий для механизма сверхпроводимости большое значение имеет определение влияния гетеровалентного замещения на динамику кристаллической решетки сверхпроводника. Данной проблеме посвящен ряд работ [3,4]. При этом авторы [4] рассматривают одновременное влияние на динамику решетки двух факторов — изменения концентрации носителей заряда и внутреннего напряжения в кристалле (так называемого „внутреннего давления“), вызванного различием ионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  (1.26 и 1.10 Å по Шеннону и Прюитту [5]).

В нашей предыдущей работе [6] с целью разделения этих эффектов были исследованы твердые растворы с замещением Ca на Nd, имеющие ионный радиус больший, чем у Y, и практически совпадающий с радиусом

замещаемого ЩЗЭ (1.25 Å для  $\text{Nd}^{3+}$ ). По результатам сравнения полученных спектров с представленными в [3] был сделан вывод о незначительном влиянии „внутреннего давления“ на колебания кислорода в слоях  $\text{CuO}_2$ . Вместе с тем наличие магнитного момента у иона  $\text{Nd}^{3+}$  может приводить к дополнительному вкладу в спектр неупруго рассеянных нейтронов (НРН), что оставляет некоторую неоднозначность при интерпретации экспериментальных результатов. В настоящей работе аналогичная задача разделения вкладов „внутреннего давления“ и зарядового состояния катионов на изменение динамики атомов кислорода решалась путем замены ЩЗЭ на немагнитный ион  $\text{La}^{3+}$ , близкий к Nd по массе и радиусу и с изоструктурным строением внешних электронных оболочек.

Представляет также интерес вопрос о влиянии кристаллографической позиции замещаемого катиона на спектр высокочастотных колебаний кристалла. Поэтому были исследованы твердые растворы 2212 как с замещением  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$ , так и с замещением  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  (ионные радиусы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  равны 1.26, 1.40 и 1.30 Å соответственно).

## 1. Постановка эксперимента и обработка результатов

Образцы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0, y = 0$ ;  $x = 0.25, y = 0$ ;  $x = 0, y = 0.25$ ;  $x = 0, y = 0.5$ ) были синтезированы из нитратно-оксинитратных смесей, по-

**Таблица 1.** Параметры орторомбической элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Å)

Состав	$x = 0, y = 0$	$x = 0.25, y = 0$	$x = 0, y = 0.25$	$x = 0, y = 0.5$
<i>a</i>	5.426(3)	5.432(3)	5.437(4)	5.441(3)
<i>b</i>	5.426(3)	5.432(3)	5.437(4)	5.441(3)
<i>c</i>	30.91(3)	30.76(3)	30.73(4)	30.53(2)

**Таблица 2.** Параметры функций Гаусса (1), суперпозиция которых описывает экспериментально полученные значения  $G(\varepsilon)$  твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 

Номер функции		1	2	3	4	5	6	7
$x = 0, y = 0$	$\varepsilon_c$ (meV)	5.7	11	19	25	35	48	67
	$w$ (meV)	2.0	6.0	6.0	7.4	10	8.9	23
	<i>A</i> (a.u.)	5.8	57	120	210	330	70	220
$x = 0, y = 0.25$	$\varepsilon_c$ (meV)	5.9	11	21	27	35	48	64
	$w$ (meV)	2.1	6.2	8.3	4.9	8.4	8.8	23
	<i>A</i> (a.u.)	5.0	53	220	82	290	88	240
$x = 0, y = 0.5$	$\varepsilon_c$ (meV)	6.4	11	21	27	36	47	63
	$w$ (meV)	2.7	4.3	8.5	4.7	8.0	8.3	23
	<i>A</i> (a.u.)	13	39	220	86	300	86	240
$x = 0.25, y = 0$	$\varepsilon_c$ (meV)	6.2	11	19	25	35	50	67
	$w$ (meV)	2.5	4.9	6.0	6.0	10	11	25
	<i>A</i> (a.u.)	8.5	42	120	170	350	100	220

лученных растворением  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  — ЧДА,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  — ОСЧ в 20% азотной кислоте с последующим упариванием полученного раствора. Синтез образцов проводился аналогично описанному в [6] синтезу Nd-содержащих твердых растворов на основе  $\text{Bi}2212$  и включал разложение солевой смеси при  $750^\circ\text{C}$  и несколько последующих стадий отжига при температуре  $860^\circ\text{C}$  по 24 h с промежуточным перетирированием. Все отжижки проводились на воздухе.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов, проведенный с использованием дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{Cu } K_{\alpha\text{ave}}$  излучение, для расчета параметров элементарной ячейки в качестве внутреннего стандарта использовался кремний), показал, что их состав соответствует твердым растворам на основе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Уточненные по методу наименьших квадратов параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно монотонное изменение параметров, подтверждающее образование твердых растворов.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ, установленном на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна) [7]. Спектры регистрировались по времени пролета в режиме приобретения энергии  $E$  с начальной энергией нейтрона  $E_0 = 8.15$  meV при комнатной температуре в диапазоне углов рассеяния  $42\text{--}134^\circ$  (на детек-

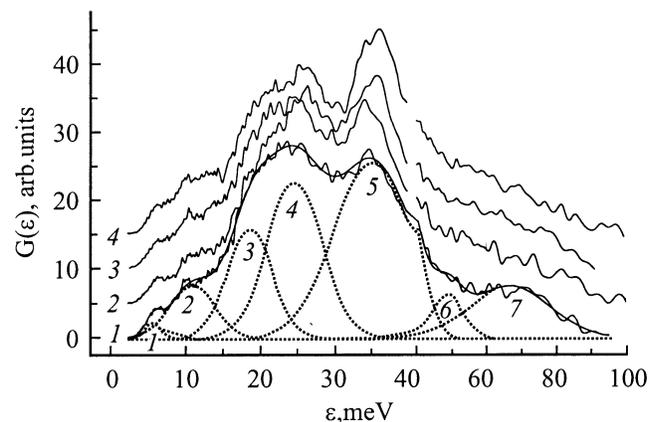
торах, расположенных при меньших углах, наблюдался значительный поток нейтронов с энергиями  $>100$  meV, соответствующий тепловому фону). Разрешение спектрометра составляло  $\Delta E/E \approx 5\text{--}8\%$  в области передач энергии  $\varepsilon = E - E_0 = 0\text{--}100$  meV, при этом переданный нейтрону импульс лежит в пределах  $Q = 1.8\text{--}4.2 \text{ \AA}^{-1}$  для  $\varepsilon = 6$  meV и  $Q = 5.9\text{--}8.7 \text{ \AA}^{-1}$  для  $\varepsilon = 100$  meV. Нормировка спектров проводилась по упругому пику ванадия.

Обработка спектров велась в некогерентном приближении [8] с учетом многофононного рассеяния [9]. После введения обычных поправок на эффективность детекторов и ослабление потока нейтронов образцом спектры НРН обрабатывались до уровня функции  $G(\varepsilon)$  — спектра частот кристаллической решетки, взвешенного на множитель  $\sum \exp(-2W_i) c_i \sigma_i \langle |\xi_i(\varepsilon)|^2 \rangle / m_i$ , где  $c_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $m_i$  и  $\langle |\xi_i(\varepsilon)|^2 \rangle$  — концентрация, сечение рассеяния, масса и средний квадрат векторов поляризации  $i$ -го атома, а  $\exp(-2W_i)$  — фактор Дебая–Валлера (так называемая нейтронно-взвешенная спектральная плотность колебательных состояний).

Усредненные по измерениям на всех детекторах в диапазоне углов рассеяния  $42^\circ\text{--}134^\circ$  нейтронно-взвешенные спектры частот для исследуемых образцов приведены на рис. 1. Для численной оценки различий в спектрах плотности состояний фононов в образцах с различным содержанием La низкочастотная ( $\varepsilon < 50$  meV) часть данных спектров была аппроксимирована суперпозицией функций Гаусса

$$I = A / (w(\pi/2)^{1/2}) \exp(-2(\varepsilon - \varepsilon_c)/w)^2, \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность,  $\varepsilon$  — энергия,  $A$ ,  $w$ ,  $\varepsilon_c$  — параметры. Вычитанием из спектра  $G(\varepsilon)$  суммы функций, описывающих низкочастотную часть, была выделена часть спектра, отвечающая, согласно литературным данным, колебаниям кислорода в слоях  $\text{CuO}_2$  и  $\text{SrO}$  (рис. 2),

**Рис. 1.** Спектры  $G(\varepsilon)$  твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (1 —  $x = 0, y = 0$ ; 2 —  $x = 0.25, y = 0$ ; 3 —  $x = 0, y = 0.25$ ; 4 —  $x = 0, y = 0.5$ ). Штриховыми линиями (1)–(7) показаны функции Гаусса, аппроксимирующие спектр  $G(\varepsilon)$  и отвечающие колебаниям отдельных групп атомов.

которая также была аппроксимирована функциями (1). Параметры функций Гаусса для всех образцов приведены в табл. 2, а графики данных функций, описывающих спектр  $G(\varepsilon)$  образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , приведены на рис. 1.

## 2. Обсуждение результатов

Соотнесение той или иной части полученных спектров с колебаниями различных атомов проводилось, как и в работе [6], сравнением данных эксперимента с результатами [3,10–12] для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  и незамещенного  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Выводы из данного соотнесения также были аналогичны сделанным в [6], а именно: пик (1) относится к колебаниям атомов Bi, пик (2) — к колебаниям Sr, пики (3) и (4) — к колебаниям Cu и катионов в слое Ca, пик (5) является результатом наложения колебаний Cu и нескольких типов колебаний атомов кислорода, пик (6) соответствует колебаниям кислорода в слое SrO, а пик (7) — колебаниям кислорода в слое  $\text{CuO}_2$ .

На рис. 1 и 2 виден небольшой сдвиг спектра колебаний кислорода в область больших частот при замещении Ca на La. При замещении Sr на La этот эффект практически отсутствует.

Ранее было показано (см. [6]), что наблюдаемый при изменении содержания Nd сдвиг положения пика (2) хорошо согласуется с оцененными в [13] распределениями атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) и ЦЗЭ по кристаллографическим позициям. Аналогичная оценка была проделана в настоящей работе для La-содержащих твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{212}$ . Расчет проводился методом полнопрофильного анализа дифрактограмм (метод Ритвельда) по рентгенодифракционным данным. Для расчета использовалась программа RIETAN [14]. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из-за близости атомных факторов рассеяния для Sr и системы  $0.49\text{La} + 0.51\text{Ca}$ , ограничивающей применимость рентгеновской дифракции для анализа катионного

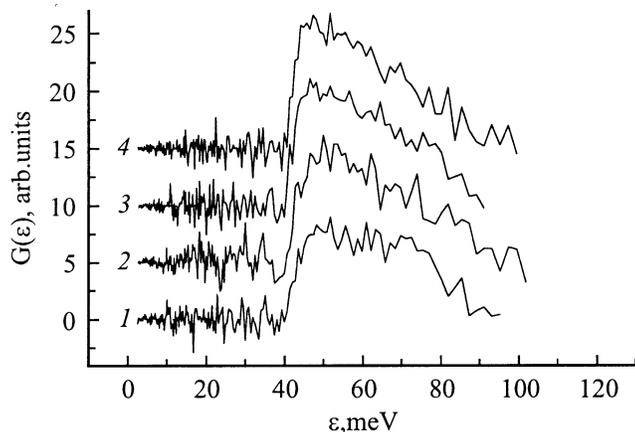


Рис. 2. Высоочастотные части тех же спектров, что на рис. 1.

**Таблица 3.** Результаты расчета распределения атомов  $X = (\text{La}, \text{Ca}, \text{Sr})$  в подрешетках щелочноземельных элементов  $Y = (\text{Ca}, \text{Sr})$  для твердых растворов. 1 —  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , 2 —  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , 3 —  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $X(Y)$  — заселенность атомами  $X$  позиций атомов  $Y$ )

$X(Y)$	1 — $\text{Sr}_{1.75}\text{La}_{0.25}$	2 — $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}$	3 — $\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{0.25}$
Sr(Sr)	1.54	1.46	1.68
Ca(Sr)	0.24	0.34	0.08
La(Sr)	0.22	0.20	0.24
Sr(Ca)	0.21	0.04	0.32
Ca(Ca)	0.76	0.66	0.67
La(Ca)	0.03	0.30	0.01
$R_{wp}, \%$	8.35	7.59	8.26

распределения в исследуемой системе, учет параметров второго порядка (несоразмерной модуляции) представлялся нецелесообразным и расчеты проводились с учетом только субструктурных отражений. Таким образом, пик с  $d = 2.44 \text{ \AA}$ , отвечающий несоразмерно-модулированной сверхструктуре, не использовался при вычислениях и увеличивал значение  $R_{wp}$ -фактора. Влияние модуляций на субструктурные пики учитывалось заданием среднеквадратичных смещений атомов в слое  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , равными  $2 \text{ \AA}$ , что соответствует амплитуде модуляции по данным [15]. Для остальных атомов среднеквадратичное смещение принималось равным  $0.02 \text{ \AA}$ .

Расчет с использованием различных среднеквадратичных смещений атомов в данном слое показал, что эта величина слабо влияет на получаемые значения катионного распределения. При этом для повторных экспериментов и расчетов с различными наборами начальных условий были получены воспроизводимые данные. Из этого был сделан вывод, что расчет по методу Ритвельда с использованием рентгенодифракционных данных может применяться для анализа катионного распределения в данных твердых растворах. По причине ограничения применимости рентгенодифракционных методов для решения поставленной задачи представляется целесообразным рассматривать только предпочтительность нахождения катиона в той или иной кристаллографической позиции.

Оценка отношения частот колебаний атомов в слое SrO для различных концентраций La проводилась с использованием данных, представленных в табл. 3, аналогично проведенной в работе [6] по формуле

$$\omega_1/\omega_2 = ((Z_1\mu_2)/(Z_2\mu_1))^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\omega$  — частота колебаний,  $Z = Z(\text{La})\alpha + Z(\text{Sr})(1 - \alpha)$ ,  $Z(\text{La})$ ,  $Z(\text{Sr})$  — заряды ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\mu = \alpha m(\text{La}) + \beta m(\text{Ca}) + (1 - \alpha - \beta)m(\text{Sr})$ ,  $\alpha$  — доля La в кристаллографических позициях Sr,  $\beta$  — доля Ca в кристаллографических позициях Sr,  $m(\text{La})$ ,  $m(\text{Sr})$ ,  $m(\text{Ca})$  — атомные массы La, Sr и Ca, индексы 1 и 2 относятся к сравниваемым

**Таблица 4.** Экспериментальные и рассчитанные по (2) значения  $\omega_1/\omega_2$  для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x_1 = y_1 = 0$ )

Состав твердого раствора	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{x+y}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$		
	$x_2 = 0, y_2 = 0.25$	$x_2 = 0, y_2 = 0.5$	$x_2 = 0.25, y_2 = 0,$
Расчет	0.960	0.974	0.995
Эксперимент	0.997	0.995	0.976

мым твердым растворам с различной концентрацией La. Формула получена в модели колебаний атома в поле жесткого кристалла с использованием предположения о пропорциональности силы межатомного взаимодействия в преимущественно ионном кристалле среднему заряду катиона ( $(1 - \alpha - \beta)\text{Sr}^{2+} + \beta\text{Ca}^{2+} + \alpha\text{La}^{3+}$ ) при постоянном заряде аниона ( $\text{O}^{2-}$ ). Такая модель, как правило, удовлетворительно описывает так называемое однодвовое поведение спектра колебаний твердого раствора замещения (см., например, [16]).

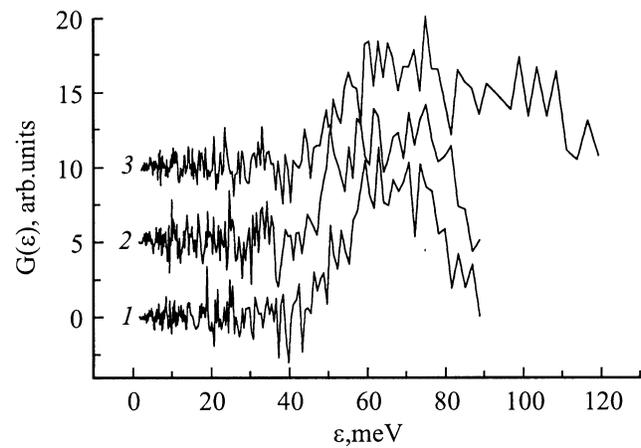
Полученные результаты представлены в табл. 4. В исследуемом случае описанный приближенный расчет хуже согласуется с наблюдаемыми частотами колебаний атомов в слое SrO, чем в случае Nd-содержащих твердых растворов [6] (что может быть связано с различиями ионных радиусов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ ), однако согласуется с направлениями сдвигов этих частот.

Помимо эффекта сдвига частоты колебаний катионов в слое SrO (низкочастотная часть спектра) наблюдается определенная модификация высокочастотной части  $G(\epsilon)$  в зависимости от типа и степени замещения ЦЗЭ на La (рис. 2). Именно в этой части спектра должны проявляться эффекты, связанные как с изменением концентрации носителей заряда в слое  $\text{CuO}_2$ , так и с „внутренним давлением“. На рис. 2 виден рост  $G(\epsilon)$  в интервале 40–60 meV (пик б) для всех La-содержащих образцов по сравнению с незамещенным  $\text{Bi}2212$ . При этом при замещении Ca на La граничная частота, как указывалось выше, несколько увеличивается. Аналогичный эффект увеличения граничной частоты наблюдался в [6] при замещении Ca на Nd для образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (рис. 3).

**Таблица 5.** Средние ионные радиусы ( $R, \text{\AA}$ ) и заряды ( $Z$ ) катионов в позициях Sr(1) и Ca(2) для твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_{1-y-z}\text{Nd}_y\text{La}_z\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 

Состав	$x = y = z = 0$	$x = z = 0, y = 0.1$	$x = z = 0, y = 0.25$	$x = z = 0, y = 0.75$	$y = z = 0, x = 0.25$	$y = z = 0, x = 0.5$	$y = x = 0, z = 0.25$
(1) R	1.40	1.38	1.39	1.37	1.37	1.37	1.38
Z	2.00	2.04	2.00	2.19	2.11	2.10	2.12
(2) R	1.27	1.31	1.29	1.30	1.29	1.28	1.31
Z	2.00	2.02	2.25	2.37	2.03	2.30	2.01

Наблюдающиеся различия в форме спектров колебаний атомов кислорода для Nd- и La-содержащих твердых растворов на основе  $\text{Bi}2212$  могут быть вызваны, по-видимому, либо различием ионных радиусов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  (1.25 и 1.30  $\text{\AA}$ , согласно [5]), либо различиями в зарядах кристаллографических слоев, содержащих кислород (наиболее вероятно — слоев SrO и  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ). Наличие у иона  $\text{Nd}^{3+}$  магнитного момента, отсутствующего у  $\text{La}^{3+}$ , как можно заключить на основании полученных нами спектров в зависимости от угла рассеяния, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на фононный спектр в низкочастотной области. Тем более его нельзя ожидать в высокочастотной области спектра при значениях передач импульса, использованных в работе.

**Рис. 3.** Высокочастотные части спектров  $G(\epsilon)$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (1 —  $x = 0.1$ , 2 — 0.25, 3 — 0.75).

В табл. 5 приведены значения средних ионных радиусов и зарядов катионов в позициях Ca и Sr для обсуждаемых составов (по данным настоящей работы и [13]). Как видно из приведенных данных, различия в радиусах весьма невелики, и это позволяет предположить, что размерный фактор (эффект „внутреннего давления“) не является основной причиной наблюдаемых различий в высокочастотной части спектра РЗЭ-содержащих твердых растворах на основе  $\text{Bi}2212$ .

Сравнивая измеренные в [6] спектры Nd-содержащих твердых растворов с полученными в настоящей работе

спектрами La-содержащего Bi2212, можно предположить, что наблюдаемое перераспределение интенсивностей колебательных мод атомов кислорода при замещении ЩЗЭ на La связано, прежде всего, с увеличением среднего заряда катионов в слое SrO.

Другой эффект — увеличение граничной частоты  $\omega_{cut}$  при замещении Ca на La или Nd — по-видимому, также обусловлен изменением зарядового состояния иона и, возможно, небольшим различием радиусов катионов Ca и La ( $R_{Ca} < R_{La}$ ). Некоторые различия в форме высокочастотной части спектров при замещении Ca на La и Nd обусловлены, вероятно, разной контрастностью парциальных спектров этих атомов в суммарном нейтронно-взвешенном спектре, а также различной степенью заполнения альтернативных позиций (в данном случае позиций Sr). При замещении Sr на La наблюдается тот же эффект изменения формы высокочастотной части спектра. Как и в первом случае, это связано с изменением зарядового состояния катиона. Однако при этом роста  $\omega_{cut}$  не происходит. На наш взгляд, последнее определяется размерным эффектом, поскольку радиус La заметно меньше радиуса Sr.

Таким образом, в работе методом неупругого рассеяния нейтронов измерены фоновые спектры твердых растворов  $Bi_2Sr_{2-y}Ca_{1-x}La_{x+y}Cu_2O_{8+\delta}$ .

Методом полнопрофильного анализа дифрактограмм проведена оценка распределения La по кристаллографическим позициям Ca и Sr в названных твердых растворах и показана его непротиворечивость результатам нейтродинамических измерений.

Показано, что замещение ЩЗЭ на La в структуре  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  приводит к заметным изменениям высокочастотной ( $\epsilon > 40$  meV) части нейтронно-взвешенного спектра частот по сравнению с незамещенным  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ . Указанное изменение, вероятно, связано с увеличением среднего заряда катионов в слое SrO структуры  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .

## Список литературы

- [1] A. Manthiram, J.B. Goodenough. Appl. Phys. Lett. **53**, 420 (1988).
- [2] N.A. Babushkina, M.V. Dobrotvorskaya, N.A. Kasatkina, Yu.B. Poltoratsky, V.L. Sobolev, S.V. Kucheiko. Physica **C197**, 299 (1992).
- [3] B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelman, H. Schmidt, E. Gering, H. Mutka. Z. Phys. **B77**, 65 (1989).
- [4] M. Kakihana, M. Osada, M. Kall, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, M. Yoshimura. Phys. Rev. **B53**, 11 796 (1996).
- [5] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Crystallogr. **B25**, 935 (1969).
- [6] А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, В.И. Путляев, С.И. Морозов. ФТТ **42**, 2000, 1537 (2000).
- [7] В.А. Парфенов, П.С. Клемышев, И.Г. Морозов, А.Ф. Павлов. Neutr. Inelast. Scatt., IAEA, Vienna (1978). Vol. 1, p. 81.
- [8] В.Ф. Турчин. Медленные нейтроны. Госатомиздат, М. (1963). С. 223.
- [9] A. Sjolandar. Ark. fuer Fysik **14**, 315 (1958).
- [10] D. Shimada, N. Tsuda, U. Paltzer, F.W. de Wette. Physica **C298**, 195 (1998).
- [11] П.П. Паршин, М.Г. Земляков, А.В. Иродова. ФНТ **22**, 5, 564 (1996).
- [12] П.П. Паршин, М.Г. Земляков, А.В. Иродова, П.И. Солдатов, С.Х. Сулейманов. ФТТ **38**, 1665 (1996).
- [13] А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, А.Г. Вересов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков. Материаловедение **1**, 42 (2000).
- [14] F. Izumi. The Rietveld Method / Ed. by R.A. Young. Oxford University Press, Oxford (1993). Ch. 13.
- [15] P.A. Miles, S.J. Kennedy, G.J. McIntyre, G.D. Gu, G.J. Russell, N. Koshizuka. Physica **C294** 275 (1998).
- [16] Х. Бётгер. Принципы динамической теории решетки. Мир М., (1986). С. 138.