

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.958

**ПРОЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ
КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИПА 2212
В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА**

Л.И.Леонюк, Г.-Ю.Бабонас*)

(кафедра кристаллографии и кристаллохимии)

Исследована серия монокристаллов типа 2212, выращенных методом охлаждения нестехиометрического расплава. Для образцов с контролируемым химическим и фазовым составом определена зависимость тонкой структуры спектров комбинационного рассеяния света (КРС) от эффектов легирования и наличия изоструктурных фаз, что может быть использовано в качестве оптической диагностики.

Комбинационное рассеяние света (КРС) высокотемпературных соединений типа 2212 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ изучалось во многих работах (см., напр., обзор [1]). Однако интерпретация тонкой структуры спектров часто неоднозначна. Это обусловлено, по-видимому, тем, что во многих случаях исследовались многофазные образцы [2] и сокристаллизующиеся фазы типа 2201 и 2223 провоцировали появление добавочных мод. Другой фактор, затрудняющий интерпретацию экспериментальных спектров, вызван наличием структурных модуляций [3] и/или ромбических искажений решетки. Кроме того, присутствие в изучаемых образцах изоструктурных фаз [4] также может быть причиной изменения спектров КРС.

Цель данной работы состояла в определении зависимости тонкой структуры спектров КРС от особенностей катионной подрешетки путем изучения серии монокристаллов с контролируемым химическим и фазовым составом. На основе полученных данных показано, что изменения в спектрах КРС легированных кристаллов типа 2212 могут быть объяснены только с учетом всех аспектов структурных изменений: фазового состава образцов, перестройки решетки в результате легирования, характера распределения легирующих элементов в катионной подрешетке. Такие исследования могут быть полезны как для установления природы экспериментально наблюдаемых мод, так и для развития методов оптической диагностики сложных кристаллов высокотемпературных сверхпроводников типа 2212.

1. Эксперимент

Кристаллы типа 2212 были выращены методом охлаждения нестехиометрического расплава кристаллообра-

зующих оксидов состава 4334 или 4426, где цифры обозначают мольные соотношения оксидов висмута, стронция, кальция и меди [5].

Химический состав образцов определялся по данным рентгеновского структурного микроанализа (анализатор Cameca), фазовый состав фиксировался рентгенофазовым анализом (дифрактометр ДРОН 1-УМ).

В данной работе основное внимание уделялось однофазным образцам наиболее стабильных фаз с параметрами решетки $c = 30,8; 30,6$ и $30,4$ Å. Эти образцы были однородны по составу с точностью до 3 ат.%, а количество сокристаллизующихся примесных фаз не превышало 1%, т.е. не фиксировалось рентгенофазовым анализом. К многофазным образцам отнесены такие, в которых разделить изоструктурные фазы не представлялось возможным.

Основные характеристики исследованных монофазных образцов приведены в табл.1. Разделение образцов по группам проведено нами по результатам экспериментальных исследований. Распределение элементов Ca, Sr и редкоземельных (РЗ) элементов по неэквивалентным позициям Ca и Sr проведено на основе модели, близкой к общепринятой [6]. Принималось, что РЗ-ионы заполняют предпочтительно позиции Ca, а избыточные по отношению к стехиометрии атомы Ca располагаются в узлах Sr. Как показали наши ранние эксперименты, РЗ-элементы иттриевой группы заполняют, в основном, кальциевую позицию в слое CaCuO_2 . Это подтверждается тем, что при сокристаллизации двух фаз, 2212 и 2201, РЗ-элемент легирует только первую фазу и совершенно не входит во вторую. Это обстоятельство способствует полному исключению фазы 2201 из сокристаллизующихся фаз уже при 10%-й концентрации РЗ-оксида в исходном расплаве.

Следует, однако, отметить, что данные рентгеноструктурного анализа для монокристалла образца

*) Институт физики полупроводников, Вильнюс.

Таблица 1

Характеристика исследованных монофазных монокристаллических образцов типа 2212

Группа	№	Состав катионной подрешетки	Постоянная решетки c , Å	
			основная фаза	сокристаллизующиеся фазы
I	883	$\text{Bi}_{2,09}(\text{Sr}_{1,69}\text{Ca}_{0,12})(\text{Ca}_{1,00})$ ($\text{Cu}_{1,91}$)	30,87	-
	1217	($\text{Bi}_{1,96}\text{Pb}_{0,08}$)($\text{Sr}_{1,91}$) ($\text{Ca}_{0,62}\text{Y}_{0,23}$)($\text{Cu}_{1,95}\text{Al}_{0,01}$)	30,79	30,82 30,4
	1107	($\text{Bi}_{1,97}\text{Pb}_{0,10}$)($\text{Sr}_{1,62}\text{Ca}_{0,10}$) ($\text{Ca}_{1,00}$)($\text{Cu}_{1,93}$)	30,73	-
	1307	($\text{Bi}_{1,90}\text{Pb}_{0,14}$)($\text{Sr}_{2,00}$) ($\text{Ca}_{0,60}\text{Y}_{0,33}$)($\text{Cu}_{1,89}\text{Al}_{0,02}$)	30,61	30,4
	f13	($\text{Bi}_{1,87}\text{Pb}_{0,15}$)($\text{Sr}_{1,56}\text{Ca}_{0,35}$) ($\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}$)($\text{Cu}_{1,97}\text{Al}_{0,01}$)	30,6	-
	1059	($\text{Bi}_{1,99}$)($\text{Sr}_{1,66}\text{Ca}_{0,31}$) ($\text{Ca}_{0,69}\text{Y}_{0,31}$)($\text{Cu}_{2,00}$)	30,56	-
	1080	($\text{Bi}_{1,89}\text{Pb}_{0,11}$)($\text{Sr}_{1,64}\text{Ca}_{0,36}$) ($\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,03}$)($\text{Cu}_{2,00}$)	30,56	30,8
	II	1187	($\text{Bi}_{1,34}\text{Pb}_{0,66}$)($\text{Sr}_{1,94}$) ($\text{Ca}_{0,45}\text{Y}_{0,55}$)($\text{Cu}_{1,94}\text{Al}_{0,03}$)	30,53
998		($\text{Bi}_{1,48}\text{Pb}_{0,52}$)($\text{Sr}_{1,79}\text{Ca}_{0,20}$) ($\text{Ca}_{0,41}\text{Er}_{0,59}$)($\text{Cu}_{1,94}\text{Al}_{0,01}$)	30,41	-
925		($\text{Bi}_{2,00}$)($\text{Sr}_{1,97}\text{Ca}_{0,03}$) ($\text{Ca}_{0,45}\text{Y}_{0,55}$)($\text{Cu}_{1,92}\text{Al}_{0,02}$)	30,4	30,7
III	1019	($\text{Bi}_{1,95}\text{Pb}_{0,05}$)($\text{Sr}_{1,71}\text{Ca}_{0,29}$) ($\text{Ca}_{0,38}\text{Er}_{0,62}$)($\text{Cu}_{1,98}\text{Al}_{0,02}$)	30,4	-
	1119	($\text{Bi}_{1,91}\text{Pb}_{0,09}$)($\text{Sr}_{1,65}\text{Ca}_{0,28}$) ($\text{Ca}_{0,59}\text{Y}_{0,41}$)($\text{Cu}_{2,00}$)	30,4	30,8
	1028	($\text{Bi}_{1,90}\text{Pb}_{0,10}$)($\text{Sr}_{1,94}\text{Ca}_{0,06}$) ($\text{Ca}_{0,58}\text{Er}_{0,42}$)($\text{Cu}_{2,00}$)	30,4	30,8
	1299	($\text{Bi}_{1,90}\text{Pb}_{0,10}$)($\text{Sr}_{1,91}\text{Ca}_{0,06}$) ($\text{Ca}_{0,53}\text{Y}_{0,47}$)($\text{Cu}_{1,96}\text{Al}_{0,02}$)	30,4	30,6
	1306	($\text{Bi}_{1,90}\text{Pb}_{0,10}$)($\text{Sr}_{1,92}\text{Ca}_{0,04}$) ($\text{Ca}_{0,58}\text{Y}_{0,42}$)($\text{Cu}_{1,95}\text{Al}_{0,02}$)	30,4	30,8
	1056	($\text{Bi}_{1,87}\text{Pb}_{0,13}$)($\text{Sr}_{1,74}\text{Ca}_{0,34}$) ($\text{Ca}_{0,36}\text{Er}_{0,64}$)($\text{Cu}_{1,98}\text{Al}_{0,02}$)	30,4	30,6
	1088	($\text{Bi}_{1,73}\text{Pb}_{0,22}$)($\text{Sr}_{1,75}\text{Ca}_{0,21}$) ($\text{Ca}_{0,43}\text{Er}_{0,57}$)($\text{Cu}_{1,90}$)	30,2	30,6 30,4

№1059, $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1,56}\text{Y}_{0,04}\text{Ca}_{0,23})(\text{Ca}_{0,77}\text{Y}_{0,23})\text{Cu}_2\text{O}_8$ показали, что некоторая часть РЗ-атомов расположена также и в позициях Sr, что согласуется с выводами других недавних исследований [7]. Такое перераспределение РЗ-атомов по позициям Ca и Sr может также оказать влияние на интенсивность полос КРС.

Повышенные концентрации РЗ-элементов в образцах №1056 и 1019 фаз, близких к фазе с $c = 30,4$ Å, связаны с повышением содержания РЗ-оксида в исходном расплаве (25 и 20% вместо 10%) и образованием дополнительной изоструктурной 2212 фазы с параметром $c = 30,33$ Å. Последняя была зафиксирована в виде эпитаксиальных пленок на монокристаллах основной фазы №1056 рентгенофазовым анализом.

В табл.1 сверхпроводящие кристаллы отнесены к первой группе, в которой образцы характеризуются относительно высокими значениями параметра c , наличием модуляций и, как правило, избыточным количеством висмута. Два образца (№1080 и 1059) имеют промежуточный характер, будучи сверхпроводящими, но

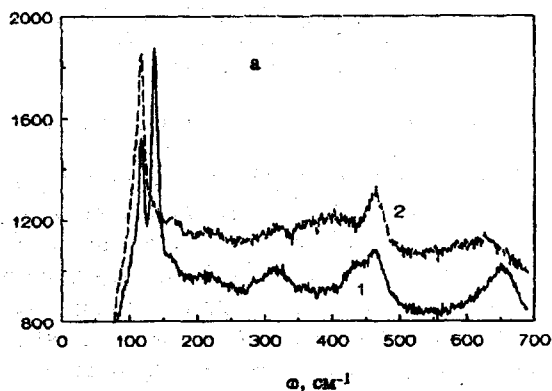
не обладающими избыточным висмутом. Эта особенность проявляется в спектрах КРС, которые подобны спектрам образцов третьей группы. Образцы третьей группы имеют малые параметры постоянной элементарной ячейки ($c = 30,4$ Å), представляют собой модулированные структуры, являются несверхпроводящими из-за содержания значительного количества РЗ-элементов и обладают полупроводниковым характером температурной зависимости сопротивления. Образцы второй группы также характеризуются малыми параметрами постоянной решетки c и отсутствием сверхпроводящих свойств, но в отличие от третьей группы содержат экстремально большие количества свинца и имеют вследствие этого немодулированные структуры.

В табл.1 включены также те монофазные образцы, которые были получены из тиглей, содержащих монокристаллы разных изоструктурных фаз. Их свойства, как будет показано ниже, зависят от характеристик сокристаллизующихся фаз из-за влияния структурных особенностей фазы-подложки.

Спектры КРС монокристаллических образцов были получены от лицевой поверхности (ab), перпендикулярной оси c , при 300 К с использованием рамановского микроскопа (Renishaw Raman Imagin Microscope) с He-Ne лазером в качестве источника возбуждающего света. Спектры были измерены в неполяризованном свете в стоксовой области до 700 см^{-1} . Контрольные измерения в поляризованном свете проведены в геометриях эксперимента $z(xx)z$ и $z(xy)z$.

Для выявления общих закономерностей тонкой структуры экспериментальные спектры КРС описывались лоренцевыми кривыми со свободными параметрами C_i , W_i и G_i , характеризующими амплитуду, положение и полуширину i -й линии соответственно. Фон экспериментальных спектров в отдельных сравнительно узких спектральных интервалах учитывался при помощи линейного члена. Согласование вычисленных спектров с экспериментальными проводилось м.н.к. с использованием методики нелинейного регрессионного анализа.

1, отн. ед.



1, отн. ед.

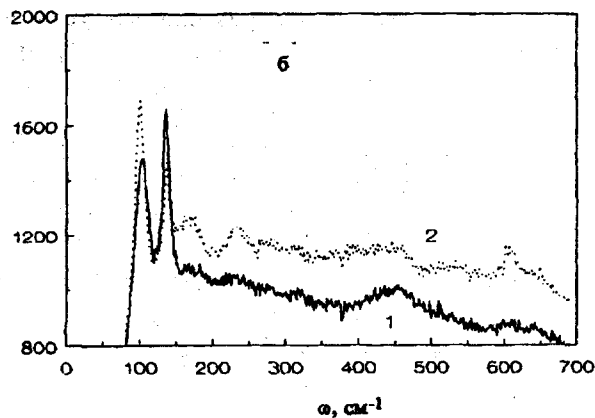


Рис.1. Общий вид КРС образцов №925 (а, кривая 1, первая группа), 998 и 1187 (б, кривые 1 и 2 соответственно, вторая группа) и №1059 (а, кривая 2, третья группа)

2. Результаты и их обсуждение

Типичные спектры КРС образцов от каждой из трех групп представлены на рис. 1. Вид спектров является обычным для кристаллов 2212 [1]. Согласно общепринятой интерпретации [1], полосы спектров КРС с частотами, меньшими 200 см^{-1} , связываются в основном с колебаниями катионов, а более высокочастотные методы относятся к колебаниям атомов кислорода, расположенных в разных позициях.

Согласно теоретическому анализу динамики решетки [8], кристаллы 2212 пространственной группы $I4/m\bar{m}t$ тетрагональной ячейки в использованной геометрии эксперимента имеют $6A_{1g} + 1B_{1g}$ моды, которые и сопоставляются с экспериментально наблюдаемыми полосами в спектрах КРС. Однако число экспериментально наблюдаемых мод, как правило, больше. Появление дополнительных мод может быть объяснено [9] ромбическим искажением решетки и наличием сверхструктурных модуляций. Предполагается, что последние моды имеют низкую интенсивность в КРС. Они сопоставляются с низкоэнергетическими полосами (с частотой, меньшей 50 см^{-1}) [9].

Кроме рамановски-активных мод в спектрах КРС могут наблюдаться и ИК-активные моды из-за наличия структурных искажений. Это так называемые дефектно-индуцированные моды.

3. Эффекты замещения базовых катионов

Поскольку низкочастотная область спектров КРС обусловлена главным образом колебаниями катионов, эффекты замещения базовых элементов катионов здесь проявляются наиболее четко. На рис.2 представлены спектры КРС для нескольких образцов с разным содержанием Рb и РЗ-атомов. В табл.2 представлены параметры лоренцевых линий в низкочастотной области.

1, отн. ед.

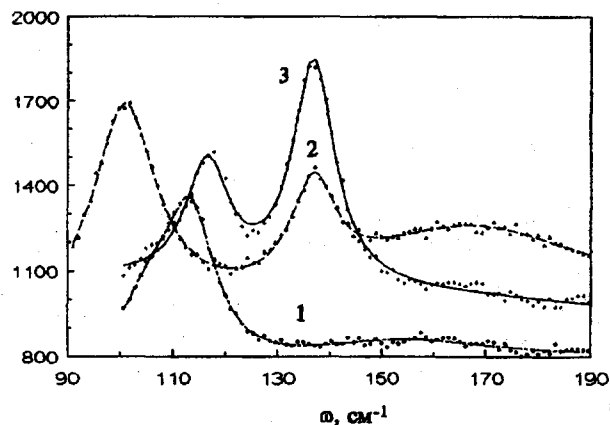


Рис.2. Экспериментальные (точки) и вычисленные (сплошные линии) спектры КРС для образцов №1307 (1), 1187 (2) и 1028 (3) с разным содержанием РЗ-элементов и Рb

Таблица 2

Параметры лоренцевых линий: амплитуда C_i (отн. ед.), положение W_i (см^{-1}) и полуширина G_i (см^{-1}), полученные при описании экспериментальных спектров и низкочастотной области спектров КРС

Группа	N	C_1	W_1	G_1	C_2	W_2	G_2	C_3	W_3	G_3	C_4	W_4	G_4
I	883x	67	105,3	3,7	310	116,5	4,4	-	-	-	47	167,2	9,2
	883y	38	109,6	6,0	188	119,1	3,8	-	-	-	16	168,2	14,2
	1217	135	106,2	3,1	431	115,3	5,2	30	136,4**)	-	143	163,4	14,6
	1107	107	106,1	2,7	309	115,1	5,9	-	-	-	136	165,7	14,5
	1307	239	105,8	8,4	486	113,5	5,7	27	136,0**)	-	162	166,9	35,0
	f13	208	108,4	7,4	298	116,6	4,7	26	139,5**)	-	105	163,5	15,6
	1059	163	109,6	4,2	636	117,5	4,8	41	136,0**)	-	49	165,1	7,3
	1080	44	101,0	7,4	110	114,7	7,8	112	133,7	5,1	-	-	-
II	1187	-	-	-	752	100,8	7,4	356	137,0	5,2	292	166,9	29
	998	-	-	-	652	102,7	11,4	679	136,2	5,9	140	170,1	29
III	925	-	-	-	490	117,2	4,3	888	137,1	4,9	141*)	-	-
	1019	-	Следы	-	134	116,2	6,5	421	135,3	5,4	Следы	-	-
	1119	121	110,0	5,1	324	116,4	4,2	555	135,2	5,3	44*)	-	-
	1028	-	Следы	-	414	116,5	5,0	795	136,9	4,9	15*)	-	-
	1299	-	Следы	-	174	113,9	7,4	237	135,2	4,9	135*)	-	-
	1306	141	109,2	5,8	216	115,6	3,4	584	135,1	5,0	76*)	-	-
	1056	57	107,8	3,9	248	116,2	5,4	588	135,8	5,2	27*)	-	-
	1088	-	Следы	-	374	111,9	9,2	577	135,4	5,5	112*)	-	-

*) Моделирование проведено для фиксированных значений W_4 и G_4 (по данным для образца №1187).

**) Моделирование проведено для фиксированных значений W_4 и G_3 (по данным для образца №1088).

Как видно из рис.2 и табл.2, две полосы (116 и $135 \pm 3 \text{ см}^{-1}$) более ярко выражены и две полосы (105 и 170 см^{-1}) имеют меньшую интенсивность. Полоса около 105 см^{-1} с симметрией B_{1g} может быть сопоставлена либо с колебаниями Sr [10], либо с колебаниями Bi, индуцированными ромбическим искажением решетки [9].

В исследованных нами образцах эта полоса, как и полоса 170 см^{-1} , была сильнее выражена в сверхпроводящих кристаллах первой группы (см. табл.2) с малым содержанием Pb и P3-ионов. Так как легирование кристаллов типа 2212 атомами Pb ведет к исчезновению структурных модуляций и к образованию тетрагональной ячейки, наши данные свидетельствуют в пользу интерпретации, предложенной в [9].

Полуширина для полосы 170 см^{-1} больше, чем для других полос, что, возможно, свидетельствует о другой природе данной колебательной моды. Эта полоса может быть сопоставлена с полосой 165 см^{-1} [10], приписанной Cu-колебаниям, которая сильно зависит от частоты возбуждающего света и наблюдается в виде сильного острого резонансного пика при возбуждении светом с $\lambda = 472,6 \text{ нм}$.

Сильная полоса 117 см^{-1} чувствительна к концентрации Pb, замещающего Bi, что иллюстрируется рис.3. Подобный сдвиг полосы в область меньших частот наблюдался в работе [2], однако это объяснялось замещением атомов Sr атомами Pb. Результаты настоящей работы свидетельствуют в пользу другой интерпретации, предложенной в работе [9], где наблюдаемый сдвиг интерпретируется как уменьшение частоты колебания для Bi-моды из-за гетеровалентного замещения ионов Bi^{3+}

ионами Pb^{2+} . Предполагается [11], что такое гетеровалентное замещение является также причиной смещения другой полосы от 290 до 273 см^{-1} при увеличении концентрации Pb до $x = 0,35$ в $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$. Из всех изменений в спектрах КРС, которые обнаружены при легировании атомами Pb [9,12], сдвиг полосы 117 см^{-1} , по нашим данным, является наиболее четким.

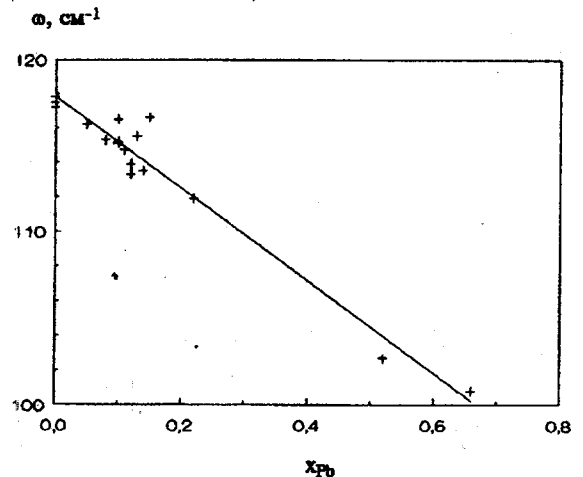


Рис.3. Зависимость частоты полосы в области 117 см^{-1} от концентрации x свинца в кристаллах 2212

Ранее установлено [10,13], что замещение атомов Ca атомами Y обуславливает появление новых полос: 141 , 187 и 434 см^{-1} с A_g -симметрией, индуцированных дефектами решетки, а также полосы 326 см^{-1} с симметрией B_{1g} . Наиболее интенсивная полоса 141 см^{-1} сопоставлялась в работе [10] с ИК-активной модой, свя-

занной с колебаниями Sr и Cu [1]. Предполагалось [13], что замещение атомов Ca атомами Y приводит к смещению полосы 289 см^{-1} , сопоставимой, по-видимому, с полосой 295 см^{-1} , наблюдаемой в работе [9], на 326 см^{-1} . Однако, по нашим данным, скорее всего эта полоса является сложной, что утверждалось в работе [14], так как ее полуширина составляет $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$. Для некоторых образцов ($N^{\circ}1019, 1299, 1119$) удалось разрешить тонкую структуру этой полосы КРС. Однако анализ формы линий в довольно широкой области спектра затруднен широкой фоновой полосой, обусловленной вкладом электронной подсистемы.

Следует отметить, что для образцов первой и третьей групп более выражены полосы в областях $290\text{--}305$ и $316\text{--}322\text{ см}^{-1}$ соответственно. Согласно модели, рассмотренной в работе [9], полосы 295 и 325 (355) см^{-1} являются A_g -модами, индуцированными ромбическим искажением и связанными с колебаниями атомов кислорода в плоскостях Bi и Sr соответственно. Если это так, то разница, наблюдаемая для образцов первой и второй групп, может быть объяснена тем, что в первом случае играет роль избыток висмута в составе образца, а во втором — большая концентрация РЗ-атомов.

Полоса 135 см^{-1} , наблюдаемая нами, хорошо согласуется с указанной выше низкочастотной полосой, и ее положение коррелирует с концентрацией РЗ-атомов в изученных монокристаллах (рис.4,а). Как отмечалось выше, в образцах, имеющих большую концентрацию РЗ-ионов, как правило, наблюдалась также полоса 326 см^{-1} . Однако интенсивности полос 135 и 326 см^{-1} неодинаковым образом зависят от концентрации РЗ-элементов.

Как видно из результатов для монофазных образцов (см.табл.2), для фазы с $c = 30,6\text{ \AA}$ (I группа) интенсивность полосы 135 см^{-1} на порядок меньше, чем для РЗ-фаз (II и III группы). Отсутствие этой полосы может быть признаком наличия стабильной фазы с параметром $c = 30,6\text{ \AA}$ и концентрацией 5% Pb в позиции Bi и 30% РЗ в позиции Ca . Малая интенсивность пика 135 см^{-1} , таким образом, будет характерна для эпитаксиальных срастаний фаз с большими параметрами c ($30,8$ и $30,6\text{ \AA}$), но не для многофазных образцов, содержащих фазу $30,4\text{ \AA}$, что будет видно из результатов, изложенных ниже.

Таким образом, фазы с параметрами c , равными $30,8$ и $30,6\text{ \AA}$, похожи по слабому проявлению полосы 135 см^{-1} . Различие в параметрах обусловлено тем, что последняя фаза содержит легирующие элементы. Вследствие этого изменение интенсивности пика 135 см^{-1} в зависимости от концентрации РЗ-элемента будет разным, и спектры фаз с малыми параметрами $c = 30,4\text{ \AA}$, сокристаллизующихся с фазой $c = 30,8$ или $30,6\text{ \AA}$, оказываются различными.

На рис.4,б показана зависимость интенсивности полосы 135 см^{-1} от величины параметра R , характеризующего отклонение катионного состава от стехиометрического и определенное как отношение концентрации ионов C_i в двух катионных подрешетках с учетом их формальной валентности: $R = 1 - R_0$, где

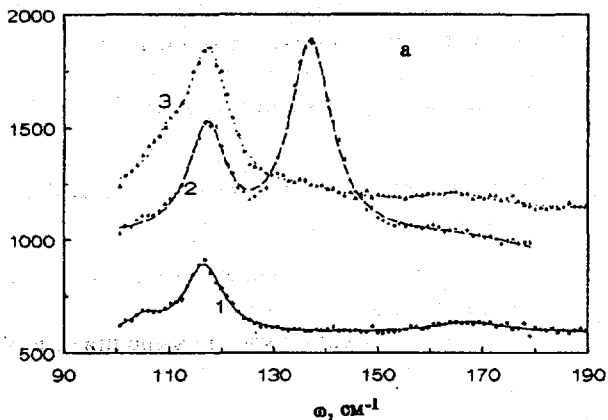
$$R_0 = \frac{2(C_{Ca} + C_{Sr}) + 3C_Y}{3(C_{Bi} + C_{Al}) + 2(C_{Pb} + C_{Cu})}$$

Как было показано в работе [15], параметр R связан с концентрацией носителей в кристалле и зависит от перераспределения ионов в позициях Ca и Sr . Из рис.4б видно, что интенсивность этой индуцированной дефектами полосы в образцах фазы $30,4\text{ \AA}$ при сокристаллизации с фазами $30,8$ и $30,6\text{ \AA}$ является разной, хотя характер зависимости, судя по одинаковому наклону прямых, близок.

Приведенные данные наглядно показывают, что при эпитаксиальном срастании, особенно при чередовании слоев изоструктурных фаз, как это происходит в случае структур типа 2212, нарастающий слой наследует структурные особенности слоя-подложки.

Следует заметить, что одним из признаков влияния фазы-подложки можно также считать штриховку, наблюдаемую на поверхности кристалла монофазного образца $N^{\circ}1019$ ($c = 30,4\text{ \AA}$), которая является признаком фаз с большими значениями параметра c .

1, отн. ед.



1, отн. ед.

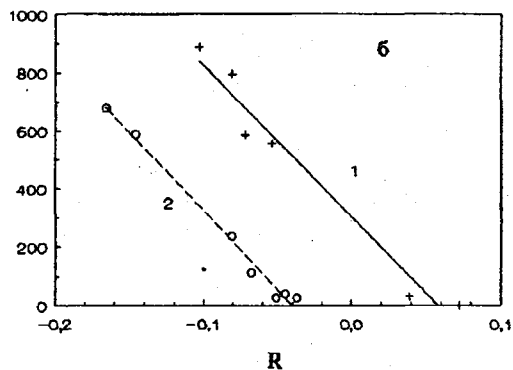


Рис.4. а — Экспериментальные (точки) и вычисленные (линии) спектры КРС в области полосы 135 см^{-1} для образцов с разной концентрацией РЗ-элементов: $N^{\circ}883$ (1), 925 (2) и 1059 (3)
 б — Корреляция между интенсивностью полосы 135 см^{-1} и параметром R для монофазных образцов с $c = 30,4\text{ \AA}$, полученных в случае сокристаллизующихся фаз с $c = 30,8$ (1) и $30,6\text{ \AA}$ (2)

Таблица 3

Параметры лоренцевых линий: амплитуда C_i (отн. ед.), положение W_i (см^{-1}) и полуширина G_i (см^{-1}), полученные при описании экспериментальных данных в средней области ($350\text{--}550 \text{ см}^{-1}$) спектров КРС кристаллов типа 2212

Группа	N	C_1	W_1	G_1	C_2	W_2	G_2	C_3	W_3	G_3
I	883 x	57	402,6	31,8	-	-	-	113	462,6	12,3
	1217	53	404,0	33,3	-	-	-	172	464,4	13,0
	1107	79	402,9	24,0	-	-	-	174	461,9	12,2
	1307		Следы					119	459,2	17,9
	$f13$	82	388,0	50	-	-	-	162	463,9	14,6
	1059	115	400,9	50	-	-	-	208	464,6	13,7
	1080	65	410,1	42,4	-	-	-	127	462,4	12,9
II	1187	39	395,8	13,7	65 ^{*)}			65 ^{*)}		
	998				58 ^{*)}			72 ^{*)}		
III	925	-	-	-	111	433,8	17,1	190	463,7	14,9
	1019	-	-	-	34	431,0	15,7	157	457,7	15,7
	1119	-	-	-	88	429,8	18,1	161	463,3	19,1
	1028	-	-	-	70	429,0	16,7	185	463,8	19,1
	1299	-	-	-	34	428,6	13,7	121	462,9	16,0
	1306	-	-	-	101	427,9	16,5	131	463,6	19,1
	1056	-	-	-	65	433,4	16,0	143	462,7	17,3
	1088	-	-	-	72	430,1	18,0	111	464,0	20,4

^{*)} Экспериментальные данные описаны при фиксированных значениях $W_2 = 431$, $G_2 = 17$, $W_3 = 463,5$, $G_3 = 19$.

I, отн. ед.

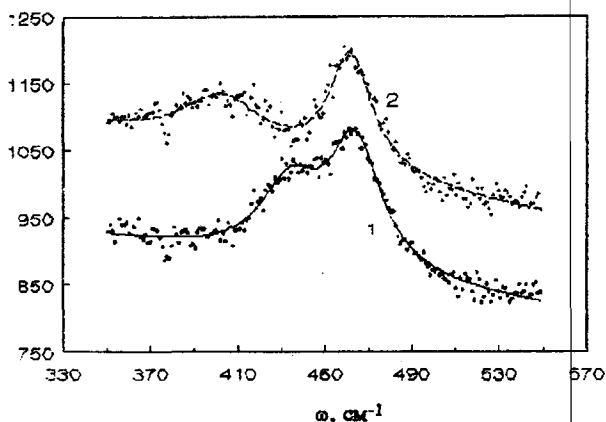


Рис.5. Экспериментальные (точки) и вычисленные (сплошные линии) спектры КРС в области полосы $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ для образцов №925 (1) и 1107 (2) первой и третьей групп соответственно

В области $350\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ очевидно присутствие трех мод (рис. 5 и табл. 3). Во всех спектрах проявляется полоса 460 см^{-1} , которая соответствует колебаниям атомов кислорода (A_g -симметрия) в плоскости Sr-O [9]. Примечательно, что нами не наблюдалось уменьшение интенсивности полосы 456 см^{-1} , которое было обнаружено в работе [16] для серии керамических образцов $\text{Bi}_2\text{SrCa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ при увеличении концентрации x РЗ-элемента.

В спектрах КРС легированных несверхпроводящих кристаллов третьей группы проявляется также полоса 430 см^{-1} , согласующаяся с полосой A_g -симметрии [10] легированных иттрием кристаллов 2212. Интенсивность этой полосы коррелирует с таковой для полосы 135 см^{-1} .

Для кристаллов первой группы наряду с полосой 460 см^{-1} появляется также полоса в области 400 см^{-1} .

I, отн. ед.

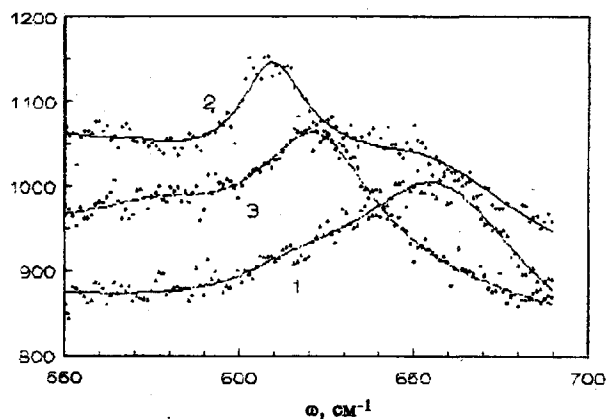


Рис.6. Экспериментальные (точки) и вычисленные (сплошные линии) спектры КРС в высокочастотной области ($550\text{--}700 \text{ см}^{-1}$) для образцов №1028 (1), 1187 (2) и $f13$ (3) кристаллов первой, второй и третьей групп соответственно

К легированию монокристаллов типа 2212 РЗ-элементами и Рb чувствительна также тонкая структура полос в высокочастотной области спектра (рис. 6 и табл. 4). Согласно литературным данным, интенсивность полосы 625 см^{-1} возрастает [12], но ее положение не изменяется с повышением концентрации Рb [11], хотя и плавно смещается к $630\text{--}610 \text{ см}^{-1}$ при увеличении концентрации РЗ-элемента (x) до 0,8 в $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Y}$ [17] или Eu [16]). Обнаружено также [12], что полоса 650 см^{-1} исчезает при небольших концентрациях Рb.

Так как интерпретация тонкой структуры в данной области является в какой-то мере неоднозначной, то разложение спектров КРС нами было выполнено при фиксированных значениях параметров, установленных для образцов, в которых наиболее четко разрешены "реперные" полосы 609, 622 и 655 см^{-1} . В такой модели (табл. 4) в спектрах легированных кристаллов третьей группы доминирует полоса 655 см^{-1} . По предположениям [9], эта полоса A_g -симметрии обусловлена колебаниями дополнительного атома кислорода в плоскости Vi-O. Следует заметить, что интенсивность этой полосы хорошо коррелирует с интенсивностью полосы 430 см^{-1} .

Таблица 4

Параметры лоренцевых линий: амплитуда C_i (отн. ед.), положение W_i (см^{-1}) и полуширина G_i (см^{-1}), полученные при описании экспериментальных данных в высокочастотной области (550—700 см^{-1}) спектров КРС кристаллов типа 2212 при фиксированных значениях параметров: $W_2 = 609$, $G_2 = 11$ см^{-1} (по данным образца № 1187), $W_3 = 622$, $G_3 = 31$ см^{-1} (образец № f13) и $W_4 = 655$, $G_4 = 30$ см^{-1} (образец № 1306)

Группа	N	C_1	W_1	G_1	C_2	C_3	C_4
I	883x	23	582	15	11	45	23
	883y	8	582	10	6	10	4
	1217	56	574	29	22	81	23
	1107	48	580	20	-	143	16
	1307	15	579	14	20	53	10
	f13	47	576	30	-	163	4
	1059	40	585	11	5	88	68
II	1080	24	590	11	-	107	68
	1187	6	570	10	115	24	76
III	998	8	587	30	27	15	43
	925	17	590	17	8	35	246
	1019	20	590	50	33	68	23
	1119	8	583	10	-	23	167
	1028	-	-	-	9	27	194
	1299	14	586	15	39	71	27
	1306	9	590	30	-	33	254
	1056	10	590	30	5	40	123
1088	3	586	10	13	22	153	

Полоса 622 см^{-1} доминирует для сверхпроводящих кристаллов первой группы. Она может быть сопоставлена с колебаниями атомов кислорода A_g -симметрии либо в плоскости Vi-O [9], либо в плоскости Sr-O [10]. Мы не наблюдали усиления этой полосы с увеличением концентрации Рb, обнаруженного в [12]. Однако для наиболее сильно Рb-легированных кристаллов второй группы наблюдалась (см. рис.6) полоса 609 см^{-1} .

Указанные особенности спектров КРС показывают, что тонкая структура спектров должна быть рассмотрена с учетом структурных изменений решетки при легировании. Так, если принять, что наиболее сильные изменения спектров КРС в этой области обусловлены колебаниями атомов кислорода, расположенных вблизи слоев Vi-O, то можно считать, что легирование (третья группа) приводит к возникновению высокочастотной полосы 655 см^{-1} из-за трансформации структуры слоя Vi-O от CaF_2 -подобной к NaCl -подобной. Однако при наибольших концентрациях Рb, когда около трети позиций Vi занято атомами Рb, возникает новая полоса 609 см^{-1} .

Многофазные образцы (эпитаксиальные срастания фаз 2212)

На основании изложенного можно предположить, что для нелегированных сверхпроводящих кристаллов с большими значениями постоянной решетки c (первая группа кристаллов в табл.4) характерно возникновение полосы 622 см^{-1} , а для несверхпроводящих легированных кристаллов типа 2212 (третья группа) — полосы 655 см^{-1} . Эти особенности спектров могут быть использованы для оптической диагностики многофазных образцов.

I, отн. ед.

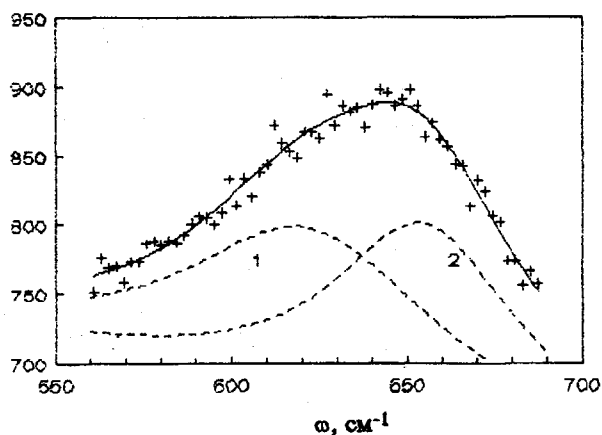


Рис.7. Экспериментальные (точки) и вычисленные (сплошная линия) спектры КРС в высокочастотной области для двухфазного образца №1302. Показаны компоненты вычисленного спектра от вклада полос при 622 (1) и 655 см^{-1} (2) с относительными интенсивностями 122 и 142 соответственно

На рис.7 приведен спектр двухфазного образца № 1302, состоящего из изоструктурных фаз с параметрами 30,4 и 30,6 Å в приблизительно равном количестве. Фазовый состав образца хорошо согласуется с разложением спектра КРС на спектры, характерные для составляющих фаз.

В табл.5 представлена сводка данных для многофазных образцов. Как видно, особенности спектров КРС обусловлены вкладом сокристаллизующихся фаз, хотя в отдельных образцах (№ f17, 1061) явно доминировала одна из составляющих фаз. Приведенные данные и их анализ показывают, что разногласие в результатах отдельных исследований по КРС в соединениях 2212 может быть обусловлено тем, что объектами изучения были образцы, состоящие из разных изоструктурных фаз.

Заключение

Проведенные исследования показали, что спектры КРС соединений типа 2212 могут быть интерпретированы лишь при учете особенностей фазового и химического состава образцов.

Таблица 5

Фазовый и химический состав многофазных образцов и параметры изоструктурных фаз, химический состав и интенсивность полос КРС

№	Фазы (с, Å)	Состав катионной подрешетки	Интенсивности (отн.ед.) полос при частотах (см ⁻¹)				
			135	326	430	622	655
f17	30,6 30,4	(Bi _{1,91} Pb _{0,22})(Sr _{1,67} Ca _{0,27}) (Y _{0,30} Ca _{0,64})(Cu _{1,99} Al _{0,01})	Следы	Следы	Следы	160	14
1302	30,6 30,4	(Bi _{1,93} Pb _{0,13})(Sr _{1,98} Ca _{0,02}) (Ca _{0,50} Y _{0,50})(Cu _{1,99} Al _{0,01})	400	110	71	122	142
1303	30,8 30,5	(Bi _{1,92} Pb _{0,13})(Sr _{1,94} Ca _{0,06}) (Ca _{0,56} Y _{0,44})(Cu _{1,99} Al _{0,01})	302	181	43	82	60
1216	30,8 30,5	(Bi _{2,10})(Sr _{2,00}) (Y _{0,26} Ca _{0,65})(Cu _{1,99} Al _{0,01})	137	107	-	112	10
1061	30,8 30,6	(Bi _{2,03})(Sr _{1,74} Ca _{0,20}) (Ca _{0,78} Y _{0,22})(Cu _{2,00})	44	101	35	142	12
1073	30,6 30,4	(Bi _{1,81} Pb _{0,10})(Sr _{1,70} Ca _{0,30}) (Ca _{0,50} Y _{0,50})(Cu _{2,00})	429	183	86	82	144
1087	30,8 30,6 30,4	(Bi _{1,81} Pb _{0,19})(Sr _{1,73} Ca _{0,20}) (Ca _{0,50} Y _{0,50})(Cu _{2,00})	497	78	65	56	71
1298	30,8 30,6 30,4	(Bi _{1,81} Pb _{0,11})(Sr _{1,94} Ca _{0,06}) (Y _{0,32} Ca _{0,68})(Cu _{2,00})	296	179	68	69	57

Наибольшей однозначности удается достигнуть в том случае, если исследуемый монокристаллический образец был извлечен из монофазного слитка. В случае многофазного слитка (даже если все фазы имеют тип 2212) на спектр однофазного кристалла без включений оказывают влияние сокристаллизующиеся фазы. Наконец, для образца, представляющего собой эпитаксиальный сросток фаз типа 2212, сохраняются особенности спектров каждой из сокристаллизующихся фаз.

Фазовый состав образца важен для интерпретации эффектов легирования РЗ-элементами, которые наиболее ярко выражены для полосы 135 см⁻¹. Установлено, что легирование свинцом проявляется преимущественно в смещении полосы 117 см⁻¹ в низкочастотную область.

Высокочастотная область 600—660 см⁻¹ спектра КРС наиболее чувствительна к наличию изоструктурных фаз. Анализ тонкой структуры может быть использован в качестве оптической диагностики фазового состава соединений 2212.

Авторы благодарны директору Центра высокотемпературной сверхпроводимости проф. Дэвиду Каплину (Imperial College, London) за предоставленную возможность воспользоваться рамановским микроскопом (Renishaw Raman Imaging Mikroskop).

Литература

1. Litvinchuk A.P., Thomsen C., Cardona M. // Physical Properties of High Temperature Superconductors IV/Ed. D.M.Ginsberg. World Scientific, Singapore, 1994. P.375.
2. Sapriel J., Pierre L., Morin D. et al. // Phys.Rev. 1989. **B39**, N1. P.339.
3. Zhigians M., Hongguang Z., Mingliang T. et al. // Phys.Rev. 1993. **B48**, N21. P.16135.
4. Leonyuk L., Babonas G.-J., Maltsev V., Vetkin A. // Supercond.: Sci. Technol. 1995. **8**, N1. P.53.
5. Леонюк Л.И., Веткин А.Г., Белоконова Е.Л., Леонюк Н.И. // Сверхпроводимость. 1993. **6**, №2. С. 404.
6. Fujikami J., Yoshizaki R., Akamatsu M. et al. // Physica C. 1991. **174**. P.359.
7. Almeras P., Berger H., Margaritondo G. // Solid State Commun. 1993. **87**, N5. P.425.
8. Prade J., Kulkarni A.D., Wette F.W. de et al. // Phys.Rev. 1989. **B39**, N4. P.2771.
9. Liu R., Klein M.V., Han P.D., Payne D.A. // Phys. Rev. 1992. **B45**, N13. P.7392.
10. Boekholt M., Guntherodt G., Moshchalkov V.V. // Physica C. 1992. **192**. P.191.
11. Boekholt M., Gotz D., Idink H. et al. // Physica C. 1991. **185-189**. P.789.
12. Sapriel J., Schneck J., Scott J.F. et al. // Phys.Rev. 1991. **B43**, N7. P.6259.
13. Sugai S., Sato M. // Japan J. Appl. Phys. 1989. **28**, N8. P. L1361.
14. Shi Y.H., Lee M.J.G., Moskovits M. et al. // Phys.Rev. 1992. **B45**, N1. P.370.
15. Babonas G.-J., Bremer J., Dagys R. et al. // Supercond. Sci. Tehnol. 1994. **7**. P.479.
16. Soni R.N., Raghuvanshi G.S., Sathaiyah S. et al. // Physica C. 1994. **235-240**. P.1183.
17. Rao C.N.R., Nagarajan R., Vijayaraghavan R. et al. // Supercond. Sci. Technol. 1990. **3**. P.242.

Поступила в редакцию
26.04.96