

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КЕРАМИКЕ С ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ КИСЛОРОДНЫМИ ГРУППАМИ

А.И. Головашкин, В.С. Горелик, О.М. Иваненко, К.В. Мицен,  
Т.Ф. Файзуллов

*Получены спектры комбинационного рассеяния света в сверхпроводящих керамиках и проведено их сопоставление с соответствующими спектрами титаната бария и ниобата лития.*

Кристаллические структуры, основу которых составляют "каркасы" из кислородных октаэдров, характеризуются проявлением ряда аномальных свойств. В частности, наблюдаются сегнетоэлектрические, упругие и магнитные аномалии. В последнее время большое внимание к этим структурам обусловлено также обнаружением в них эффекта сверхпроводимости /1,2/. Сверхпроводимость обнаруживается для структуры типа  $K_2NiF_4$  (пространственная группа  $D_{4h}^{17}$ ). Такой тип структуры характерен для сверхпроводящих керамик  $(La_xSr_{1-x})_2CuO_4$  и  $(La_xBa_{1-x})_2CuO_4$ . Кроме того, сверхпроводимость обнаруживается для структуры, близкой к типу перовскита, в твердых растворах  $BaPb_xBi_{1-x}O_3$  и в слоистой перовскитоподобной структуре  $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ .

Для выяснения механизма сверхпроводимости, наблюдавшейся в кислородно-октаэдрических керамиках, необходимы детальные сведения о динамике их кристаллических решеток, получаемые, в частности, методом комбинационного рассеяния (КР) света.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования спектров КР в сверхпроводящих керамиках и проводится их сопоставление с соответствующими спектрами известных октаэдрических сегнетоэлектриков ниобата лития и титаната бария.

Спектры КР были получены по схеме "на отражение" /3/. В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер на парах меди (установка "Плаз"), работающий с большой частотой следования импульсов ( $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ ) при длительности каждого 20 нс. Средняя мощность лазерного излучения в каждой из линий генерации (510,6 и 578,2 нм), разделяемых с помощью призмы, составляла  $\sim 1$  Вт, а пиковая мощность  $10^4$  Вт.

Лазерное излучение фокусировалось на полированную поверхность керамики с помощью цилиндрической линзы в виде отрезка длиной  $\sim 10$  мм. Светящаяся поверхность керамики с помощью конденсора отображалась на щель спектрометра ДФС-24. Возбуждение спектров КР проводилось с использованием линии генерации  $\lambda = 510,6$  нм; полезный сигнал регистрировался с помощью ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов. Использовалась система стробирования, позволяющая "включать" систему регистрации или во время действия возбуждающего импульса, или с регулируемой временной задержкой. При задержке  $\Delta t = 40$  нс интенсивность сигнала уменьшалась более чем на три порядка. В соответствии с этим можно полагать, что вклад "долгоживущей" люминесценции в наблюдаемый сигнал КР был несущественным.

Вследствие малой интенсивности КР, возникающего в тонком приповерхностном слое металла, при исследовании сверхпроводящих керамик проводилось многократное (6–10 раз) сканирование изучаемого участка спектра с последующим накоплением сигнала над уровнем шумов. В случае титаната бария и ниобата лития сигнал КР был достаточно интенсивным и спектр получался за один проход. Ширина щели спектрометра составляла  $1-2 \text{ см}^{-1}$ , рабочий диапазон выбирался на участке  $170-850 \text{ см}^{-1}$ .

Исследовались поликристаллы ниобата лития, титаната бария и керамика титаната бария, а также сверхпроводящие керамики, получаемые методом твердофазных химических реакций /1,2/.

В случае ниобата лития, характеризующегося ромбоэдрической структурой  $C_{3v}^5$ , обнаруживается ряд интенсивных линий (рис. 1а), отнесение которых подробно обсуждалось в литературе (см., напр., /4/). При этом активными в спектре КР оказываются полярные колебания, соответствующие движениям частиц в элементарной ячейке вдоль сегнетоэлектрической оси Z и в плоскости XY.

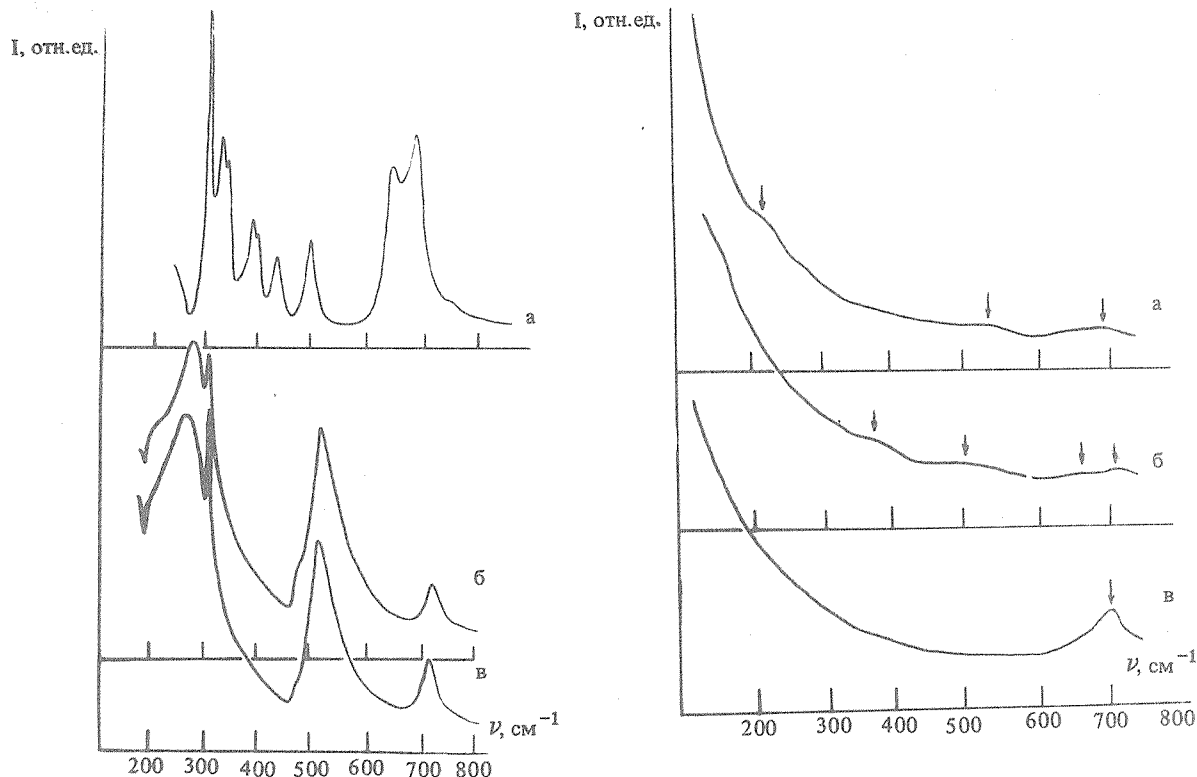


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света в поликристалле ниобата лития (а), поликристалле титаната бария (б), керамике титаната бария (в).

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света в сверхпроводящих керамиках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  (а),  $\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$  (б),  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$  (в).

Титанат бария при комнатной температуре характеризуется тетрагональной структурой  $C_{4v}^1$ . Как и в случае  $\text{LiNbO}_3$ , в спектре КР этого кристалла (рис. 1б) обнаруживаются колебания типов симметрии  $A_1$  и  $E$ , соответствующие движениям вдоль сегнетоэлектрической оси  $Z$  и в плоскости  $XU$ . Наблюдаемые в спектре КР титаната бария линии оказываются гораздо более широкими, чем у ниобата лития, и характеризуются асимметрической формой контуров. Спектр КР керамики титаната бария лишь незначительно отличается от соответствующего спектра поликристалла (рис. 1б, в).

Вид спектров КР существенно изменяется при переходе к сверхпроводящим керамикам  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  (рис. 2, 3). Характерной особенностью приведенных спектров является их континуальный характер. Довольно широкая ( $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ) слабая полоса наблюдается в области  $700 \text{ см}^{-1}$  для всех трех обсуждаемых веществ. При этом в случае  $\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$  эта полоса расщеплена на две компоненты. В области  $500 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  наблюдается диффузная полоса с асимметричным контуром. В случае  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$  эта полоса оказывается такой широкой, что становится едва заметной. При более низких частотах (вплоть до  $170 \text{ см}^{-1}$ ) обнаруживаются лишь слабые "наплывы" на фоне континуума с монотонно возрастающей интенсивностью при уменьшении частоты. Для выяснения истинной формы такого континуума и анализа более низкочастотной области спектра необходимо дальнейшее улучшение степени монохроматизации спектрометра за счет уменьшения спектральных щелей или каких-либо других факторов.

Таким образом, общий характер изменений в спектре КР при переходе от кислородно-октаэдрических диэлектриков-сегнетоэлектриков к обсуждаемым сверхпроводящим керамикам состоит в следующем: 1) наблюдается сильное уширение линий КР, соответствующих высокочастотным модам кислородных октаэдров, 2) обнаруживается асимметричная форма контуров наблюдаемых полос, 3) со стороны низких частот спектр принимает вид континуума со слабо выраженными максимумами.

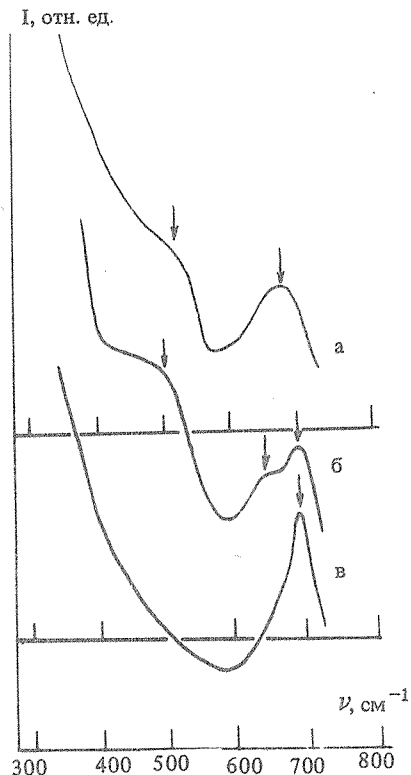


Рис. 3. Комбинационное рассеяние на высокочастотных модах в сверхпроводящих керамиках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  (а),  $\text{La}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CuO}_4$  (б) и  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$  (в).

Большое уширение линий КР свидетельствует о сильном затухании колебательных возбуждений в исследуемых керамиках. Причиной этого могут быть: 1) сильное электрон-фононное и фонон-фононное взаимодействие, 2) разупорядоченность исследуемых структур, 3) малость размеров областей кристалличности в металлокерамике. В условиях аномально высокого затухания  $\Gamma_0$  оптических мод наблюдаемое спектральное распределение должно быть существенно "сдвинуто" в сторону низких частот по отношению к значениям "затравочных" частот  $\Omega_0$  гармонических осцилляторов. В предельном случае, когда  $\Gamma_0 \gg \Omega_0$ , наблюдаемый спектр можно аппроксимировать релаксационным распределением  $J(\Omega, T) = 1/(\Omega_R^2 + \Omega^2)$ , где  $\Omega_R = \Omega_0^2/\Gamma$  — соответствующая эффективная частота релаксации. При этом плотность оптических фононных состояний кристалла  $\rho(\Omega) \sim J(\Omega, T)/[m(\Omega, T) + 1]$  принимает вид  $\rho(\Omega) = A\Omega/(\Omega_R^2 + \Omega^2)$  и имеет максимум при  $\Omega = \Omega_R$ .

Таким образом, в условиях аномально высокого затухания оптических фононов плотность соответствующих фононных состояний перемещается в область низких частот. В результате этого оказывается возможным резонансное взаимодействие коллективных электронных возбуждений бозе-типа с низкочастотными фононными состояниями, что может служить причиной повышения критической температуры в исследованных материалах [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chu C. W. et al. Phys. Rev. Lett., 58, 405 (1987).
2. Cava R. J. et al. Phys. Rev. Lett., 58, 408 (1987).
3. Агальцов А. М., Горелик В. С., Файзуллин Т. Ф. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 2, 18 (1982).
4. Горелик В. С. Труды ФИАН, 132, 15 (1982).
5. Горелик В. С. Труды ФИАН, 180, 87 (1987).

Поступила в редакцию 16 июня 1987 г.