

## СПЕКТРЫ ИК ОТРАЖЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Bi-Sr-Ca-Cu-O.

О.В.Косогов, М.В.Белюсов<sup>1)</sup>, В.А.Васильев,  
В.Ю.Давыдов, Ким Гван Дё, А.А.Копылов,  
В.Д.Петриков, В.В.Третьяков

Измерены спектры ИК отражения и КРС ВТСП керамики и монокристаллов Bi-Sr-Ca-Cu-O. Определены поляризации колебаний 460 и 630  $\text{см}^{-1}$ . Оценены частоты плазменных колебаний и ширина сверхпроводящей щели  $2\Delta = 250 \text{ см}^{-1}$ .

В статье представлены данные по ИК отражению и комбинационному рассеянию света (КРС) керамических образцов и монокристаллов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, в которой недавно<sup>1</sup> обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость.

Исследуемые керамические образцы готовились твердофазным синтезом смеси оксидов (нитратов) стартового состава Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2 при 850 - 870 °С на воздухе и обладали сверхпроводимостью с температурой перехода  $T_c = 88 \text{ К}$  при наличии высокотемпературной фазы с  $T_c = 100 \text{ К}$  (рис. 1). По результатам рентгеноспектрального микроанализа на установке "Самебах" керамика имела состав  $\text{Bi}_{2,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ . Монокристаллы в виде тонких пластинок размерами  $(2 \div 4) \times (1 \div 2) \times (0,02 \div 0,06) \text{ мм}^3$  с осью  $c$ , перпендикулярной поверхности, выращены при медленном охлаждении частично расплавленной смеси исходных компонентов, имели состав  $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,23}\text{Ca}_{0,23}\text{Cu}_1\text{O}_y$  и не обладали сверхпроводимостью. Для оптических измерений керамика полировалась.

Спектры КРС возбуждались аргоновым лазером ( $\lambda_0 = 514,5 \text{ нм}$ ) и регистрировались спектрометром ДФС-24 при комнатной температуре образца. Спектры отражения измерялись в области частот  $100 \div 700 \text{ см}^{-1}$  с помощью фурье-спектрометра ЛАФС-1000 и в области частот  $300 \div 4000 \text{ см}^{-1}$  с помощью спектрофотометра Specord M-80.

В спектрах КРС керамики (кривые 1 и 2 на рис. 1) в области  $200 \div 700 \text{ см}^{-1}$  преобладает одна широкая асимметричная полоса с максимумом вблизи  $630 \text{ см}^{-1}$  и плечами на частотах 580 и  $500 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса, судя по форме, представляет собой суперпозицию нескольких близко расположенных линий, принадлежащих, возможно, различным фазам исследуемой системы. У отдельных образцов дополнительно наблюдалась слабая полоса с максимумом в районе  $460 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2). Похожие спектры керамик зафиксированы в<sup>2-4</sup>.

Поляризованные спектры КРС снимались от  $ab$ - и  $ac(bc)$ -плоскостей монокристалла. В  $ss$ -поляризации (кривая 3) наблюдается только сильная линия  $630 \text{ см}^{-1}$ . Спектр КРС в  $aa$ - ( $bb$ )-поляризации, как и в<sup>5</sup> содержит кроме резкой линии  $460 \text{ см}^{-1}$  слабые полосы 190, 320 и  $400 \text{ см}^{-1}$ , а также слабую полосу  $630 \text{ см}^{-1}$ , проникающую, по-видимому, из  $ss$ -поляризации.

Авторы<sup>5</sup> относят полосу  $630 \text{ см}^{-1}$  к внеплоскостным колебаниям атомов O(4) и O(5) в слоях BiO, а полосу  $460 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям атома O(3), расположенного между слоями BiO и  $\text{CuO}_2$ . По нашим данным полосе  $460 \text{ см}^{-1}$  соответствуют ( $aa$ )- и ( $bb$ )-, а полосе  $630 \text{ см}^{-1}$  ( $cc$ )-компоненты тензора КРС. Исходя из этого более предпочтительным представляется отнесение полосы  $630 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям O(3), по аналогии с полосой  $500 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Высокая частота этого колебания может быть обуслов-

<sup>1)</sup> НИИ физики ЛГУ.

лена взаимодействием с колебаниями атомов O(4) и O(5), расположенными на линии Cu—O(3)—Bi—O(4,5). В то же время полоса  $460\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена внеплоскостными колебаниями кислорода в плоскостях  $\text{CuO}_2$  или  $\text{BiO}$ .

Спектры ИК отражения монокристалла и керамики представлены на рис. 2. Спектр отражения монокристалла удовлетворительно описывается кривой Друде (кружки) с параметрами  $\epsilon_\infty = 4$ ,  $\omega_p \approx 7000\text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_p \approx 9000\text{ см}^{-1}$ . В то же время спектр  $R(\omega)$  керамики

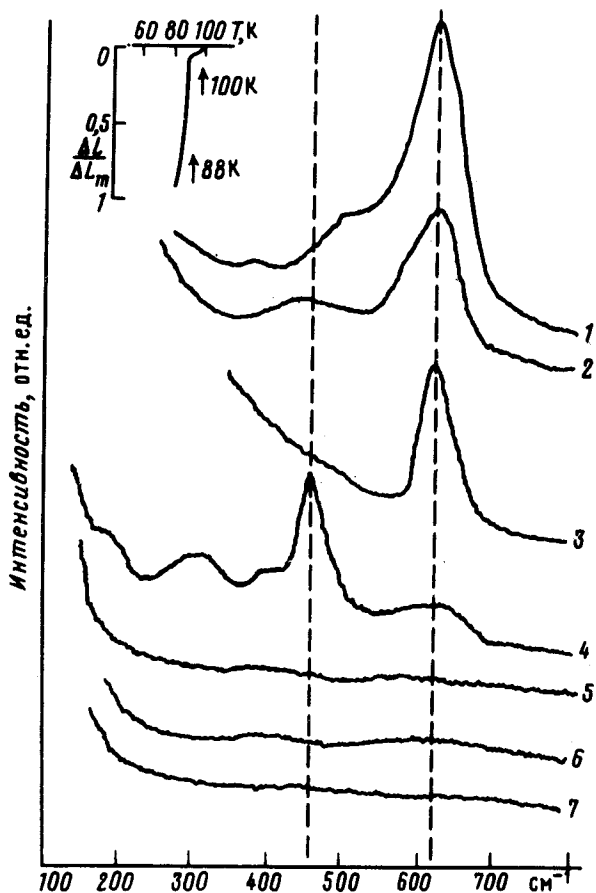


Рис. 1. Спектры КРС керамики (1, 2) и поляризованные спектры монокристалла (3 – 7) системы  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ . Геометрии рассеяния определяются следующими тензорными компонентами: 3 –  $cc$ , 4 –  $aa(bb)$ , 5 –  $ab$ , 6 –  $a'b'$ , 7 –  $ac$ . Оси  $a'$  и  $b'$  повернуты на  $45^\circ$  относительно осей  $a$  и  $b$ . В рамке – температурная зависимость диамагнитного отклика керамики

ки имеет сложную форму и содержит фоновую структуру с максимумами на частотах  $\approx 450$  и  $\approx 600\text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что керамика представляет собой механическую смесь сильно анизотропных монокристаллов различной ориентации, мы вычислили спектр отражения, усреднив его по поляризациям и углам между осью  $c$  и нормалью к поверхности. При этом мы предполагали, что плазменные колебания поляризованы в плоскости  $ab$ , а вдоль оси  $c$  плазменных колебаний нет, но имеются решеточные колебания. Результат расчета с  $\omega_p \approx 2500\text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_p \approx 4500\text{ см}^{-1}$  и частотами фононов  $490(510)$  и  $590(630)\text{ см}^{-1}$  (в скобках даны продольные частоты фононов) показан на рис. 2 штриховой кривой. Укажем, что использованный нами метод усреднения справедлив в коротковолновом пределе  $\lambda < d$ , где  $\lambda$  – длина волны света,  $d$  – характерный размер зерна керамики ( $d \approx 5 \div 10\text{ мкм}$ ). В

длинноволновом пределе керамика изотропна и должна описываться моделью Друде. Соответствующая расчетная кривая с  $\omega_p \approx 2000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_p \approx 4500 \text{ см}^{-1}$  приведена на рис. 2 кружками.

Оценка величины сверхпроводящей щели  $2\Delta$  может быть проведена на основании представленной в рамке на рис. 2 спектральной зависимости относительного изменения отражения в сверхпроводящем ( $R_S$ ) и нормальном ( $R_N$ ) состояниях. Характерная частота  $245 \text{ см}^{-1}$ , при которой отношение  $(R_S - R_N)/R_N$  меняет знак, отмечена стрелкой и указывает примерное положение щели.

Авторы благодарны В.Н.Макарову и Е.Г.Кузьминову за помощь в эксперименте.

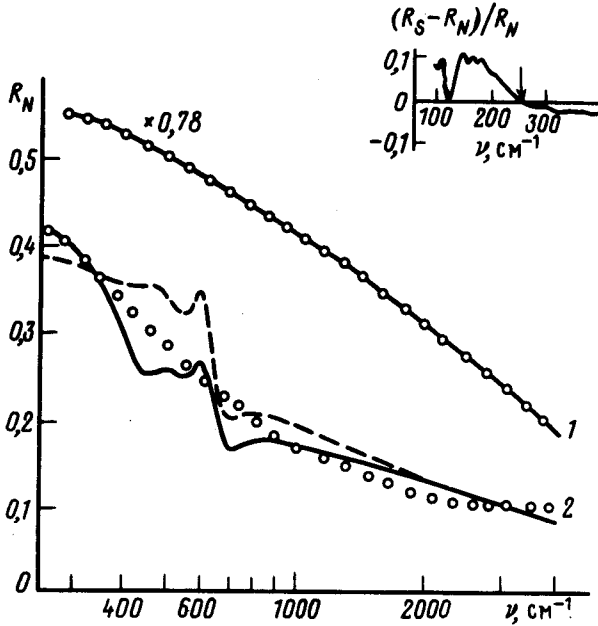


Рис. 2. Спектры ИК отражения монокристалла (1) и керамики (2). Сплошная линия – эксперимент, кружки и пунктир – расчет. В рамке – спектральная зависимость относительного изменения отражения при 78 К ( $R_S$ ) и 290 К ( $R_N$ )

#### Литература

1. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. et al. Jap. J. Appl. Phys., p. II, 1988, 27, L209.
2. Фимберг Т.А., Иоон Э.Р., Паст Я.О., Ребане Л.А. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 33.
3. Popovic Z. V., Thomsen C., Gardona M. et al. Sol. St. Comm., 1988, 66, 965.
4. Iliev M.N., Hadjiev V.G. Physica C. 1988, 156, 193.
5. Cardona M., Thomsen C., Liu R. et al. Sol. St. Comm., 1988, 66, 1225.

Ленинградский электротехнический институт им. В.И.Ульянова (Ленина)

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Академии наук СССР

Поступила в редакцию 12 сентября 1988 г.