

# КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ФОНОНАХ В ОРТОРОМБИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В.Д.Кулаковский, О.В.Мисочко, В.Б.Тимофеев,  
Г.А.Емельченко, В.А.Татарченко

Измерены спектры комбинационного рассеяния (КР) света орторомбических монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  во всех поляризациях и для разных кристаллографических направлений. Проведена классификация наблюдаемых колебаний.

Для высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  актуален вопрос о фоновом спектре. Мы представляем здесь результаты исследований длинноволновых оптических фононов в монокристаллах этого ВТСП с помощью метода КР. Этот метод позволяет определить опорные частоты для четных мод в центре зоны Бриллюэна. Ранее спектры КР на фононах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  изучались на поликристаллических образцах<sup>1-4</sup>. Установить симметрию колебаний в поликристаллах не удается, поэтому интерпретация обнаруженных мод носила скорее предположительный характер. Работа с монокристаллами позволила нам разрешить большее число мод в спектрах КР и произвести их классификацию с учетом симметричных соображений, а также имеющимся расчетом колебаний в приближении жесткой связи<sup>4</sup>.

Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  выращивались медленным охлаждением расплавленной смеси окислов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{CuO}$  на воздухе в области составов, обогащенных  $\text{CuO}$  по отношению к стехиометрии соединения (1 : 2 : 3). Образцы имели форму прямоугольных пластинок с зеркальными гранями размером до  $2 \times 2 \times 0,2$  мм<sup>3</sup> и демонстрировали переход в сверхпроводящее состояние при  $T = 90 \pm 3$  К. Монокристаллы имели орторомбическую симметрию (группа  $D_{2h}(P_{mmm})$ )  $a = 3,86$  Å,  $b = 3,92$  Å,  $c = 11,59$  Å) и содержали большое количество двойников с поперечным размером, меньшим 0,1 мкм и осью двойникования  $\langle 110 \rangle$ <sup>5</sup>.

Спектры КР были измерены для различных граней монокристаллов в геометрии "рассеяние назад" при 300 К на спектрометре с микроприставкой. Лазерное излучение ( $\lambda = 4880$  Å или 5145 Å) фокусировалось на образец в пятно размером 3 — 10 мкм. Во избежание сильного перегрева возбуждаемой области мощность лазерного излучения на образце не превышала 10 мВт. По отношению интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра КР было найдено, что перегрев не превышал 40°.

Примитивная ячейка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  содержит 13 атомов (рис. 1)<sup>6,7</sup>. В ней имеется два планарных слоя  $\text{Cu}(2) - \text{O}(2,3)$ , образующих двумерную прямоугольную сетку, и линейная цепь  $\text{Cu}(1) - \text{O}(1) - \text{Cu}(1) - \text{O}(1)$ . К.слоруд  $\text{O}(4)$  образует мостик между  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$ . Колебательный спектр имеет 36 оптических и 3 акустических моды. Колебания атомов  $\text{Y}$ ,  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{O}(1)$ , имеющих местную симметрию  $D_{2h}$ , активны только в ИК-поглощении:  $[3(B_{1u} + B_{2u} + B_{3u})]$ . Позиционная симметрия для атомов  $\text{O}(2)$ ,  $\text{O}(3)$ ,  $\text{O}(4)$ ,  $\text{Cu}(2)$  и  $\text{Ba}$ , симметрично расположенных относительно плоскости  $(xy)$ , —  $C_{2v}$ . Их колебания дают по три активных моды в ИК-поглощении  $[5(B_{1u} + B_{2u} + B_{3u})]$  и в КР  $[5(A_g + B_{2g} + B_{3g})]$ . Полносимметричные колебания этих атомов активны в спектрах КР в поляризации  $(zz)$ . Это валентные колебания  $\text{O}(4)$  и деформационные колебания атомов слоя  $\text{Cu}(2) - \text{O}(2) - \text{O}(3)$  и атомов  $\text{Ba}$ . Колебания типа  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  активны соответственно в поляризациях  $(zx)$  и  $(zy)$ . Таким образом, в спектрах КР монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с орторомбической симметрией  $D_{2h}^1$  разрешено по пять колебаний в поляризациях  $(zz)$ ,  $(zx)$  и  $(zy)$  и нет разрешенных колебаний в остальных поляризациях.

Экспериментальные спектры КР в поляризациях  $(zz)$ ,  $(zx)$  и  $(zy)$  приведены на рис. 2. Наиболее интенсивный спектр КР на фононах отвечает диагональной компоненте тензора

поляризуемости и наблюдается в поляризации ( $zz$ ). В этой поляризации видны четыре линии 113, 145, 435 и  $495\text{ см}^{-1}$ . Линии в поляризациях ( $zx$ ) и ( $zy$ ) заметно слабее по интенсивности (примерно на порядок) и имеют большую полуширину. Обращает внимание совпадение спектров, записанных в этих поляризациях. Причиной такого совпадения мы считаем микродвойникование монокристаллов, которое приводит к тому, что в возбуждаемой области, размер которой 3 – 5 мкм, всегда имеются двойники с осями  $Ox$  и  $Oy$ .

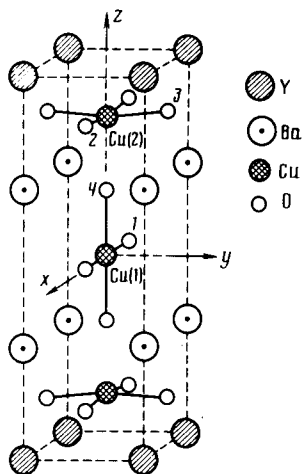


Рис. 1

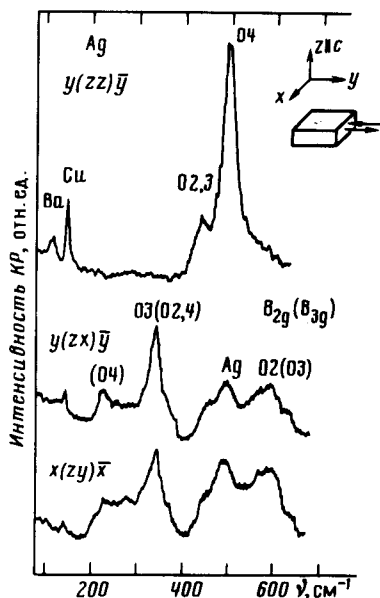


Рис. 2

Рис. 1. Элементарная ячейка орторомбических монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Рис. 2. Спектры КР (стоксовы компоненты) монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в поляризациях ( $zz$ ), ( $zx$ ), ( $zy$ ) при  $T = 300\text{ К}$ . Спектры  $y(zx)\bar{y}$  и  $x(zy)\bar{x}$  записаны с усилением в 4 раза большим, чем спектр  $y(zz)\bar{y}$

Для классификации наблюдаемых колебаний кроме симметричных соображений нужно учесть разницу в массах колеблющихся атомов. Наиболее низкочастотные колебания в ( $zz$ )-спектре ( $113$  и  $145\text{ см}^{-1}$ ) следует отнести к  $A_g$ -колебаниям тяжелых атомов Ba и Cu(2), соответственно. Заметим, что при интерпретации спектров КР от керамических образцов, в которых слабая линия  $113\text{ см}^{-1}$  спектрально не разрешается, с колебаниями Ba связывалась линия  $145\text{ см}^{-1}$ <sup>3</sup>. Неполносимметричные ( $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ ) колебания тяжелых атомов, разрешенные соответственно в ( $xz$ )- и ( $yz$ )-поляризациях должны иметь еще меньшие частоты<sup>4</sup>. Из-за слабой эффективности этих мод в КР зарегистрировать их в спектре нам не удалось.

Самыми высокочастотными из колебаний кислорода являются валентные колебания Cu – O. К ним относятся полносимметричные  $A_g$ -колебания O(4) вдоль оси  $z$  и колебания типа  $B_{2g}$  связи O(2) – Cu(2) и типа  $B_{3g}$  связи O(3) – Cu(2). Исходя из этого мы относим линию  $495\text{ см}^{-1}$  в ( $zz$ )-спектра к валентным колебаниям O(4), а широкую линию  $585\text{ см}^{-1}$  в ( $zx$ )- и ( $zy$ )-спектрах – к валентным колебаниям O(2) и O(3). Большая интенсивность линии  $495\text{ см}^{-1}$  в ( $zz$ )-спектре согласуется с ожидаемой большой поляризуемостью примитивной ячейки для  $A_g$ -колебаний O(4). Кроме того, отношение частот валентных колебаний O(4) и O(2,3) ( $\approx 5 : 6$ ) хорошо согласуется с оцененным в<sup>4</sup> по модели жестких связей исходя из межчастичных расстояний.

Оставшиеся колебания атомов кислорода относятся к деформационным. Согласно оценкам частот этих колебаний в рамках модели жестких связей, выполненным в<sup>4</sup>, следует ожидать,

что частоты неполносимметричных деформационных колебаний атомов кислорода  $O(2)$  и  $O(3)$  в плоскости  $Cu(2) - O(2, 3)$  (моды  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ ) и атомов кислорода  $O(4)$  вдоль цепи  $Cu(1) - O(1) - Cu(1)$  (мода  $B_{2g}$ ) близки между собой и примерно в  $1,5 \div 2$  раза меньше величины частот валентных колебаний. Частота колебаний  $O(4)$  типа  $B_{3g}$  (перпендикулярно цепи  $Cu(1) - O(1) - Cu(1) - O(1)$ ) должна быть существенно меньше. Принимая во внимание эти оценки, мы относим широкую линию  $335 \text{ см}^{-1}$  в  $(zx)$ - и  $(zy)$ -спектрах КР к спектрально неразрешаемым модам  $B_{2g}(B_{3g})$  для  $O(2)$  ( $O(3)$ ) и моде  $B_{2g}$  для  $O(4)$ , а более низкочастотную линию  $220 \text{ см}^{-1}$  — к  $B_{2g}$ -колебаниям  $O(4)$ . (Проявление  $B_{3g}$ -колебаний в  $(zx)$ -спектре связано с тем, что измеренные  $(zx)$ -спектры (так же как и  $(zy)$ -спектры) из-за микродвойникования монокристаллов представляют собой смесь поляризаций  $(zx)$  и  $(zy)$ ). Слабые линии  $495$  и  $145 \text{ см}^{-1}$  в  $(zx)$ -,  $(zy)$ -спектрах, совпадающие с положением интенсивных линий в  $(zz)$ -спектре, скорее всего относятся к  $A_g$ -колебаниям и проявляются в этих спектрах из-за работы с объективом с большой апертурой.

Два полносимметричных деформационных колебания кислорода  $O(2)$  и  $O(3)$  вдоль оси  $z$ , частоты которых ожидаются близкими из-за малого различия в длинах связей  $Cu - O$ , должны проявиться в  $(zz)$ -спектре. С этими колебаниями мы связываем линию  $435 \text{ см}^{-1}$ . Эта частота больше полученной из оценок в  $^4$  ( $\approx 350 \text{ см}^{-1}$ ). Причина такого расхождения нам не ясна.

В заключение отметим, что в спектрах КР, записанных в поляризациях  $(xx)$  и  $(xy)$  нами также были зарегистрированы две слабых линии (частоты  $\sim 330$  и  $\sim 135 \text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которых сильно изменялась от образца к образцу и при изменении точки наблюдения в одном образце. Эти линии с большей интенсивностью были обнаружены нами в спектрах КР от монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  тетрагональной симметрии с большим дефицитом кислорода. Поэтому мы предполагаем, что они обусловлены микровключениями в наших монокристаллах тетрагональной фазы из-за неоднородного содержания кислорода в образцах.

Таким образом, из 15 колебательных мод  $YBa_2Cu_3O_7$ , активных в спектрах КР, классифицированы 5 полносимметричных и 6 неполносимметричных колебаний. Это валентные колебания атомов кислорода  $O(4)(A_g)$  с  $\nu = 495 \text{ см}^{-1}$  и  $O(2)(B_{2g})$  и  $O(3)(B_{3g})$  с  $\nu \approx 585 \text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания атомов кислорода  $O(2)$  и  $O(3)(A_g)$  с  $\nu \approx 435 \text{ см}^{-1}$ ,  $O(2)(B_{3g})$ ,  $O(3)$  и  $O(4)(B_{2g})$  с  $\nu \approx 335 \text{ см}^{-1}$  и  $O(4)(B_{3g})$  с  $\nu \approx 220 \text{ см}^{-1}$ , а также  $A_g$ -колебания  $Ba$  с  $\nu = 113 \text{ см}^{-1}$  и  $Cu(2)$  с  $\nu = 145 \text{ см}^{-1}$ .

Авторы благодарят Л.В.Гаспарова и Ю.А.Вакуленко за помощь в эксперименте.

#### Литература .

1. Hemley R.J., Mao H.K. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2340.
2. Liu R., Merlin R., Cardona M., Mattausch H., Bauhofer W., Simon A., Garsia-Alvarado F., Moran E., Vallet M., Gonzalez-Calbet J.M., Alario M.A. Solid State Comm., 1987, 63, 839.
3. Cardona M., Genzel L., Liu R., Wittlin A., Mattausch H., Garsia-Alvarado F., Garsia-Gonzales E. Solid State Comm., 1987. (preprint, submitted to Sol. St. Comm. ).
4. Stavola M., Krol D.M., Weber W., Sunshine S.A., Jayaraman A., Kourouklis G.A., Cava R.J., Rietman E.A. Phys. Rev. B, 1987, 36, 850.
5. Осипьян Ю.А., Афоникова Н.С., Емельченко Г.А., Парсамян Т.К., Шмытько И.М., Шехтман В.Ш. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 183.
6. LePage Y., McKinnon W.R., Tarascon J.M., Greene L.H., Hull G.W., Whang D.M. Phys. Rev. B, 1987, 35, 7245.
7. Bech F., Miraglia S., Santoro A., Roth R.S. Phys. Rev. B, 1987, 35, 8778.