

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В
МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$**

*Н.В.Абросимов, Л.В.Гаспаров, В.Д.Кулаковский,
О.В.Мисочко, В.Б.Тимофеев*

Измерены спектры КР света в монокристаллах $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$. На основе анализа симметрии фононных мод в Г-точке зоны Бриллюэна, сравнения масс колеблющихся ионов и сопоставления с колебаниями в ранее изученных ВТСП произведена классификация линий в спектрах КР. Обнаружено двухмагнитное рассеяние света.

Кристаллы $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ являются исходными для получения новых электронных сверхпроводников $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с $T_c = 24 \text{ K}$ ^{1, 2}. Актуальным является вопрос о фононном спектре этих кристаллов (как исходной так и сверхпроводящей фазы) и об изменениях в фононном спектре, происходящих при переходе от несверхпроводящего Nd_2CuO_4 к сверхпроводящему $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. В данной работе представляются результаты исследования комбинационного рассеяния (КР) света в несверхпроводящем $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$.

Кристаллы $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ были выращены методом медленного охлаждения в платиновом тигле на воздухе. Кристаллы имели форму пластины с размерами до $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}$ с зеркальной базисной плоскостью. Симметрия монокристаллов контролировалась рентгенографически: D_{4h}^{17} ($I4/mmm$), $a = 3,954 \text{ \AA}$, $c = 12,143 \text{ \AA}$.

Спектры КР регистрировались для различных граней монокристаллов в геометрии обратного рассеяния на тройном спектрометре с микроприставкой (Microdil-28), при комнатной температуре. Излучение Ar^+ -лазера ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$, 5140 \AA) фокусировалось на образец в пятно размером $< 3 \text{ мкм}$. Во избежание перегрева возбуждаемой области мощность лазерного излучения на образце не превышала доли милливатт.

Кристалл Nd_2CuO_4 имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру с двумя формульными единицами на элементарную ячейку^{1, 2} (рис. 1). Примитивная ячейка в этих кристаллах в два раза меньше и содержит одну формульную единицу. Число фононных ветвей задается числом атомов в примитивной ячейке и следовательно для Nd_2CuO_4 оно равно 21, а именно: $A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u$ (g – четные колебания, u – нечетные). Поскольку структура Nd_2CuO_4 центросимметрична, то согласно правилу альтернативного запрета в КР активны только четные, а в ИК – только нечетные колебания. Ионы Nd, имеющие позиционную симметрию C_{4v} (рис. 1), дают колебания $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$, а ионы O₂, находящиеся в позициях D_{2d} -симметрии, дают колебания $B_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$. В спектре КР активны A_{1g} и E_g – колебания ионов Nd, и B_{1g} и E_g – колебания ионов O₂. Колебания остальных ионов являются нечетными и для совершенного кристалла в КР не активны. Таким образом в поляризованных zz-спектрах разрешено одно колебание (A_{1g}), а в xx- и yy-поляризациях – два A_{1g} и B_{1g} . Два E_g колебания должны проявиться в деполяризованных zx, zy, xz, yz-спектрах.

Экспериментальные спектры КР монокристаллов $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ приведены на рис. 2 и 3. В них отчетливо наблюдается 4 линии $220, 336, 485, 625 \text{ cm}^{-1}$ и кроме того можно выделить широкую особенность с максимумом в районе 3000 cm^{-1} , рис. 3. Интегральная интенсивность линий в zz-поляризации примерно в 4 раза выше чем в xx-поляризации. При сканировании лазерным лучом по поверхности образца, наблюдается различие частот КР линий в пределах $3 - 4 \text{ cm}^{-1}$.

Из сравнения поляризованных и деполяризованных спектров видно, что в них присутствует только одна линия A_{1g} -типа (220 cm^{-1}). Так как, согласно теоретико-групповому анализу,

только колебания ионов Nd активны в этой поляризации, то единственную линию в zz -поляризации с частотой 220 см^{-1} следует отнести к A_{1g} -колебаниям Nd.

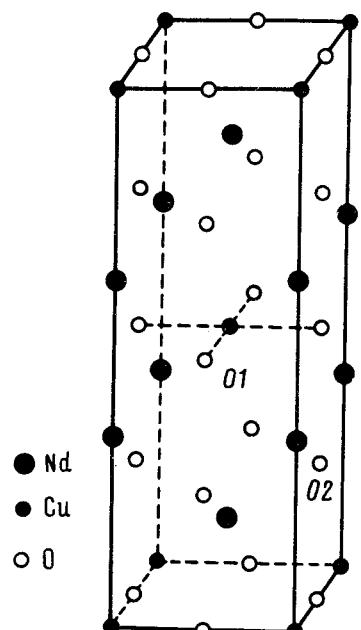


Рис. 1. Элементарная ячейка Nd_2CuO_4

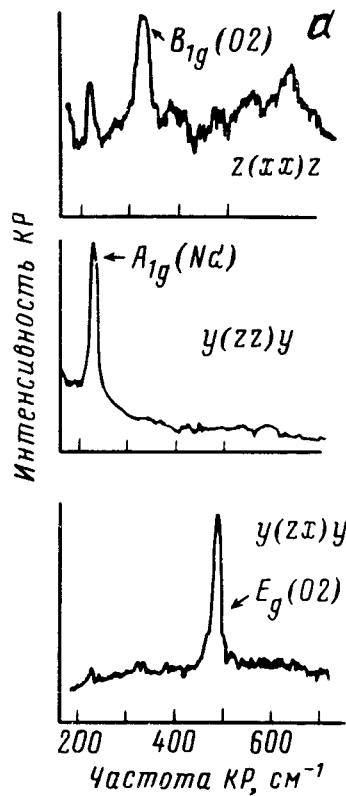


Рис. 2. а – Поляризованные и деполяризованные спектры КР монокристалла $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$. б – Поляризованные и деполяризованные спектры КР монокристалла $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ при повороте системы координат на 45°

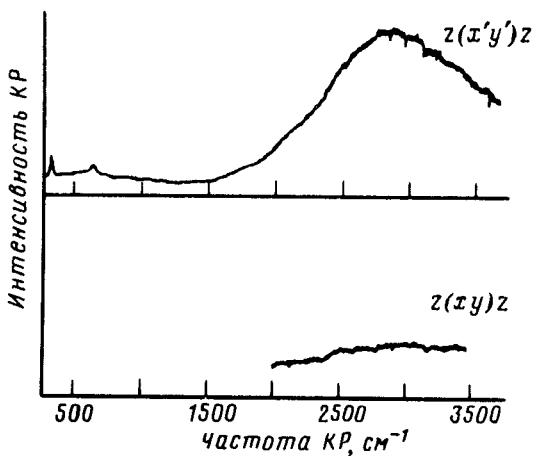
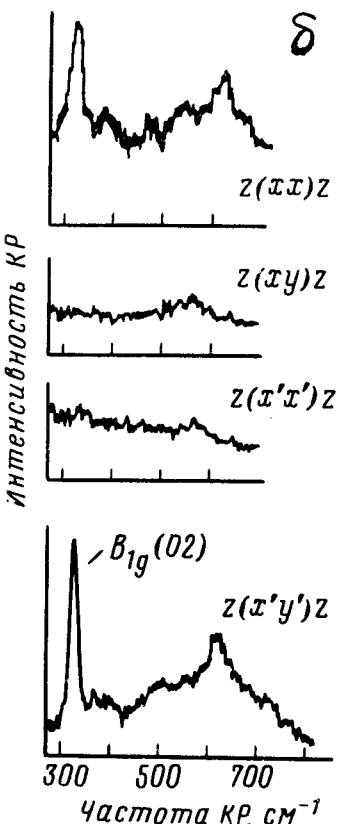


Рис. 3. Спектр КР $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ в высокочастотной области



В xx -поляризации кроме линии с частотой 220 см^{-1} наблюдается еще линия 336 см^{-1} . Эта линия сохраняется в спектре $x'y'$ -поляризации (оси x' и y' повернуты относительно осей x и y на 45°) (рис. 2б). Таким образом, эта линия имеет B_{1g} -симметрию и ее следует отнести к B_{1g} -колебаниям ионов кислорода O₂. В деполяризованном zx/zy -спектре наблюдается единственная линия на 485 см^{-1} . В этой поляризации разрешены колебания E_g -типа ионов Nd и O₂. Так как колебания относительно более тяжелых ионов Nd следует ожидать в области частот $< 300 \text{ см}^{-1}$, то линию 485 см^{-1} следует отнести к E_g -колебаниям ионов кислорода O₂. Такое отнесение согласуется с частотами колебаний кислорода в других ВТСП³⁻⁷. Что касается E_g -колебаний ионов Nd, то нам не удалось их обнаружить в zx -спектре в низкочастотной области.

Характерным отличием КР спектров кристаллов $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ от КР спектров высокотемпературных сверхпроводников на основе редкоземельных, висмутовых и таллиевых купратов³⁻⁷ является наличие интенсивной КР-линии, соответствующей E_g -колебаниям. Это может быть связано с сильной гофрировкой слоя Nd – O₂. Причины КР активности недиагональных фононных мод подробно проанализированы в⁷.

В спектрах xx - и $x'y'$ -поляризации видна слабо интенсивная линия 625 см^{-1} (рис. 2б). Вероятно эта линия обусловлена дефектами, однако не исключена возможность того, что она появляется в спектрах в результате процесса двухфононного рассеяния. Исследование температурной зависимости интенсивности этой линии позволит разрешить этот вопрос.

Кроме того, обращает на себя внимание широкая особенность наблюдаемая в высокочастотной области. Она имеет большую интенсивность в $x'y'$ -поляризации и значительно меньшую в $x'x'$ -поляризации (рис. 3). Аналогичный эффект наблюдался ранее в диэлектрических кристаллах La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ⁸⁻¹⁰. В нашем случае возбуждение в высокоэнергетической области спектра по своей симметрии и энергии совпадает с двухмагнонным возбуждением в CuO₂-плоскости. Величина обменного интеграла J , оцененная из соотношения $\omega_{2m} = 2,7J$, в $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ составила $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 января 1990 г.

Литература

1. Tokura Y. et al. Nature, 1989, 337, 345.
2. Takagi H. et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 1197.
3. Thomsen C., Cardona M. Ch. 7. in "Phys. properties of High-Temperature Supercond." Ed. by Ginsberg D.M. Singapore, World Scientific, 1989.
4. Feile R. Phys. C, 1989, 159, 1.
5. Krantz M. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 11962.
6. McCarty K.F. et al. Phys. C, 1989, 157, 135.
7. Gasparov L.V. et al. Phys. C, 1989, 160, 147.
8. Lyons K.B. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 2353.
9. Lyons K.B. et al. Phys. Rev. B, 1989, 39, 9693.
10. McCarty K.F. et al. Phys. C, 1989, 157, 135.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 января 1990 г.