

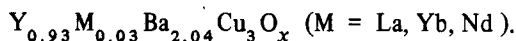
КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_x$

*И.В.Александров, А.Б.Быков, А.Ф.Гончаров, В.Н.Денисов,
Б.Н.Мазрин, О.К.Мельников, В.Б.Подобедов*

Получены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) тетрагональных и ромбических монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$. Установлена зависимость частоты валентного колебания связи $Cu(1) - O(1) - Cu(2)$ от параметра решетки c . Показано, что характер межатомного взаимодействия зависит от симметрии решетки.

Изучение динамики решетки высокотемпературных сверхпроводников является исключительно информативным источником данных об особенностях структуры и характере межатомных взаимодействий, что важно для понимания механизма сверхпроводящего перехода. Как известно, физические свойства соединений $YBa_2Cu_3O_x$ существенным образом зависят от содержания в них кислорода. В настоящей работе впервые исследованы поляризованные спектры КРС ряда тетрагональных и ромбических монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$, отличающихся параметрами решетки, и следовательно ¹, величиной x .

Исследовались образцы монокристаллов из одной серии, выращенные в платиновом тигле из нестехиометрического состава при температуре $900 - 1000^\circ C$. Исходные кристаллы имели тетрагональную симметрию ($a = 3,86 \text{ \AA}$, $c = 11,815 \text{ \AA}$) и переходили в сверхпроводящее состояние при $T_c = 40 \div 60 \text{ K}$. Их химический состав выражался формулой



Для получения полупроводникового тетрагонального кристалла ($a = 3,86 \text{ \AA}$, $c = 11,864 \text{ \AA}$) кристаллы отжигались в потоке гелия при $700^\circ C$. Орторомбические кристаллы ($a = 3,825 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 11,7 \div 11,74 \text{ \AA}$) получены при отжиге исходных кристаллов в кислороде и имели $T_c = 93 \text{ K}$. Кристаллы представляли собой пластинки (линейные размеры $1 \div 4 \text{ мм}$ и толщина $20 \div 80 \text{ мкм}$) с зеркальными гранями, параллельными базовым плоскостям. Ориентация образцов осуществлялась на рентгеновском дифрактометре.

Спектры КРС возбуждались излучением аргонового лазера ($514,5 \text{ нм}$) и регистрировались многоканальным тройным спектрометром ² в области $30 \div 700 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ при различных геометриях рассеяния, необходимых для изучения всех компонент

тензора КРС. В спектрах КРС ромбического кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ активны колебания $5A_g(xx, yy, zz) + 5B_{2g}(xz) + 5B_{3g}(yz)$ (в скобках указаны ненулевые компоненты тензора КРС). В тетрагональном кристалле (при $x=6$) им соответствуют колебания $4A_{1g}(xx+yy, zz) + B_{1g}(xx-yy) + 5E_g(xz, yz)$.

На рис. 1 представлены поляризованные спектры КРС тетрагонального монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Наблюдаемые в спектрах полосы обладают поляризационными свойствами, согласующимися с тетрагональной симметрией кристалла³. В спектрах наблюдаются 4 полосы класса A_{1g} с частотами 120, 150, 408, 470 см^{-1} , регистрируемые в геометрии zz , одна полоса класса B_{1g} с частотой 339 см^{-1} и пять полос симметрии E_g с частотами 152, 212, 275, 506, 588 см^{-1} . Кроме того, в геометрии zz наблюдалась широкая полоса с частотой 595 см^{-1} , интенсивность которой зависела от качества кристалла и условий возбуждения спектра. В геометрии xx наблюдались полосы с частотами 140, 450, 570 см^{-1} , которые отсутствуют в zz -геометрии. Поскольку колебания класса A_{1g} идеальной решетки являются аксиальными, мы отнесли эти полосы к планарным колебаниям атомов $\text{Cu}(1)$ и $\text{O}(4)$, образующих цепочки вдоль оси a . Их появление в спектрах КРС может быть объяснено изменениями симметрии позиции атомов $\text{Cu}(1)$ и $\text{O}(4)$ из-за дефектного состояния кристаллической структуры.

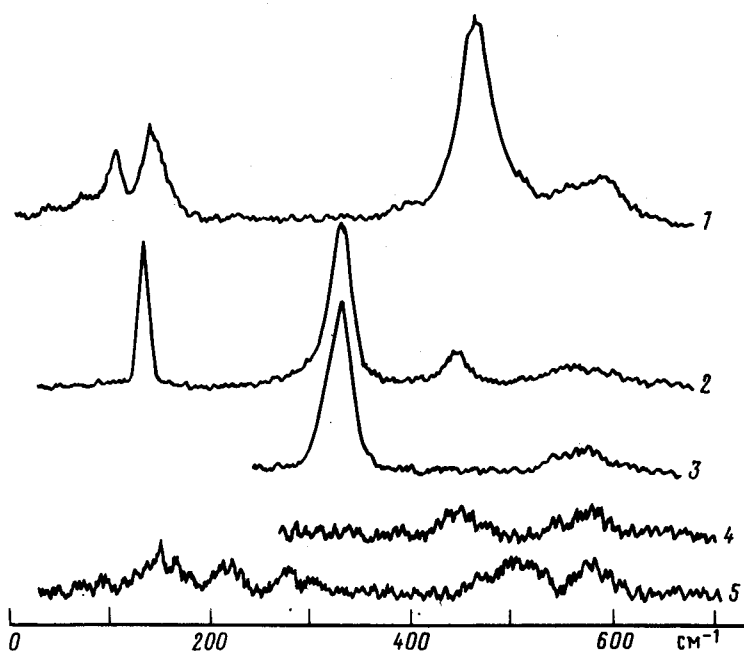


Рис. 1. Поляризованные спектры КРС тетрагонального кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при геометриях рассеяния, определяемых следующими тензорными компонентами: 1 - zz (активные колебания A_{1g}), 2 - xx ($A_{1g} + B_{1g}$), 3 - $x'y'$ (B_{1g}), 4 - $x'x'$ (A_{1g}), 5 - xz (E_g). Оси x' и y' повернуты на 45° относительно осей x и y

Спектры КРС ромбических кристаллов оказались в целом сходными со спектрами тетрагональных за исключением нескольких особенностей. Прежде всего, в спектрах ромбических кристаллов, как правило, отсутствует широкая полоса 595 см^{-1} . В геометрии xx также наблюдались дополнительные полосы (в том числе характерная для ромбических кристаллов полоса 232 см^{-1}), но их интенсивность в наиболее совершенных образцах заметно меньше, чем в спектрах тетрагональных кристаллов, что подтверждает предложенную выше интерпретацию.

Важным отличием спектров КРС ромбического и тетрагонального кристаллов является энергетический сдвиг ряда полос, из которых наибольший интерес представляет поведение наиболее интенсивной полосы спектра вблизи 500 см^{-1} , которая скорее всего относится к валентному аксиальному полностью симметричному колебанию связи $\text{Cu}(1) - \text{O}(1) - \text{Cu}(2)$ ⁴⁻⁶. Сдвиг частоты этой полосы ранее наблюдался в спектрах КРС керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ⁶ для некоторых значений x и качественно объяснялся уменьшением размеров элементарной ячейки по мере насыщения структуры кислородом. Мы измерили частоту этой моды для нескольких тетрагональных и ромбических кристаллов, отличающихся параметрами ячейки, и, следовательно, величиной x (рис. 2). Согласно рентгеноструктурным данным как тетрагональные, так и ромбические кристаллы имеют близкие параметры в базисной плоскости при

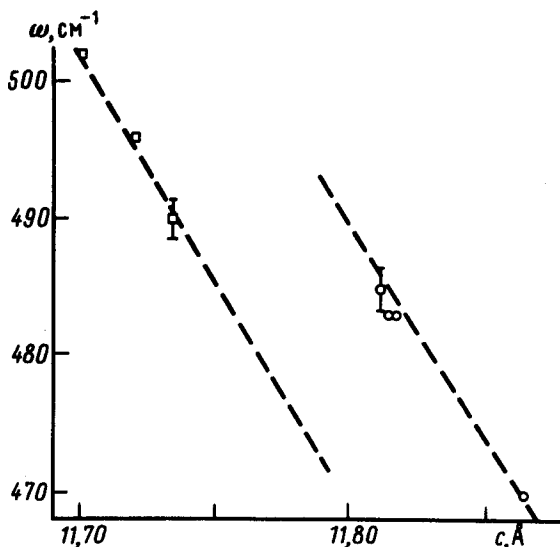


Рис. 2. Зависимость частоты аксиального валентного полностью симметричного колебания $\text{Cu}(1) - \text{O}(1) - \text{Cu}(2)$ в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ от параметра c : ○ — тетрагональные кристаллы, □ — ромбические кристаллы. Пунктиром показаны зависимости (1) для $n = 3, 2$

различных значениях x , и существенно изменяется лишь параметр c . Согласно ³, изменения параметра c практически полностью определяются изменением расстояния r между атомом меди $\text{Cu}(2)$ слоя CuO_2 и кислородом $\text{O}(1)$, связывающим слой CuO_2 с цепочкой $\text{Cu}(1) - \text{O}(4)$, (т. е. $\Delta r \approx \Delta c/2$). В случае вариации лишь одной связи в решетке между частотой ω и длиной изменяющейся связи должно иметь место соотношение

$$\omega r^n = A, \quad (1)$$

где константа A и показатель степени n зависят от вида потенциала межатомного взаимодействия. Как видно из рис. 2, частоты для тетрагональных и ромбических кристаллов образуют два различных набора, которые могут быть описаны зависимостями типа (1) с близкими значениями n , но с различными константами A . Это, по-видимому, означает изменение характера взаимодействия между атомами меди и кислорода (скачкообразное изменение соответствующей силовой константы), что может быть связано с изменением состояния атомов меди при переходе от тетрагонального к ромбическому кристаллу.

Авторы благодарны С.М.Стишову и Г.Н.Жижину за интерес к работе и полезные обсуждения, И.Н.Макаренко за консультацию по приготовлению образцов, а также А.Я.Шапиро и И.П.Зиброву за отжиг кристаллов.

Литература

1. Cava R.J., Batlogg B., Chen C.H., et al. Nature, 1987, 329, 423.
2. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б. ЖЭТФ, 1987, 92, 1855.
3. Kataras K., Porter C.D., Doss M.G., et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 919.
4. Hemley R.J., Mao H.K. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2340.

5. *Yamanaka A., Minami F., Watanabe K., et al.* Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, L1404.

6. *Stavola M., Krol D.M., Weber W., et al.* Phys. Rev., 1987, 36B, 850.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16 декабря 1987 г.
