

## ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОВ КР СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

*Л.В. Гаспаров, В.Д. Кулаковский, А.А. Максимов,  
О.В. Мисочко, И.И. Тартаковский, В.Б. Тимофеев*

Исследована температурная зависимость частот и полуширин линий КР активных фононов монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода. Установлена связь смягчения частоты моды  $335 \text{ см}^{-1}$  со сверхпроводящими характеристиками и упорядочением кислорода.

За последнее время выполнен ряд работ, посвященных изучению температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния (КР) света новых сверхпроводников<sup>1-4</sup>. Одним из наиболее интересных результатов является обнаруженная в работе<sup>1</sup> аномальная температурная зависимость частоты валентно-деформационной моды  $\sim 335 \text{ см}^{-1}$  в керамических образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . При уменьшении температуры от комнатной до  $T \cong T_c$  наблюдалось возрастание частоты этой моды, а при дальнейшем понижении температуры вплоть до 10 К – ее смягчение. В работе<sup>4</sup>, выполненной на монокристалле, были получены аналогичные результаты. При дальнейших исследованиях<sup>2,3</sup> было обнаружено отсутствие смягчения моды  $335 \text{ см}^{-1}$  в несверхпроводящих образцах тетрагональной модификации  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

В настоящей работе проведены детальные исследования температурной зависимости частот и полуширин линий КР активных фононов монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ <sup>5-7</sup> в интервале температур 2–300 К. Исследуемые кристаллы имели орторомбическую симметрию  $D_{2h}^1$  ( $P_{mmm}$ ) и представляли собой прямоугольные пластинки с хорошо развитой базисной плоскостью и характерными размерами  $2 \times 3 \times 0,2 \text{ мм}^3$ . Все кристаллы содержали большое количество двойников с осью двойникования  $\langle 110 \rangle$ .

Спектры КР регистрировались при возбуждении линией 488 нм  $\text{Ar}^+$  – лазера с помощью спектрометра с микроприставкой. Диаметр пятна возбуждения составлял 5–10 мкм. Было обнаружено, что все исследуемые монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в большей либо меньшей степени неоднородны по содержанию кислорода. Это выражалось в том, что значение частот различных кислородных фононных мод в спектре КР неоднородных образцов зависело от места возбуждения на поверхности кристалла и могло меняться на несколько  $\text{см}^{-1}$ . Характерные размеры неоднородностей при этом составляли величину порядка десятков микрон, поэтому для корректного измерения температурной зависимости частоты колебаний необходимо тщательно контролировать место возбуждения. С этой целью использовалась микроскопическая приставка, позволяющая возбуждать при различных измерениях одну и ту же область кристалла с точностью  $\sim 10 \text{ мкм}$ .

При возбуждении торцевой грани монокристаллов были исследованы спектры КР  $zz$ -поляризации при различных температурах. Это позволило получить температурные зависимости частоты  $\nu$  и полуширины линий  $\Delta\nu$  различных мод  $A_g$ -симметрии кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (рис. 1). Результаты были получены для областей с различным содержанием кислорода  $\delta \approx 0,25$  (светлые точки на рис. 1) и  $\delta \approx 0,1$  (темные точки). Значения  $\delta$  были оценены, исходя из данных работы<sup>8</sup> по частоте валентного полностью симметричного колебания атомов кислорода  $\text{O}_4$  при комнатной температуре  $\nu \approx 494 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu \approx 498 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Из результатов, приведенных на рис. 1 видно, что все колебания  $A_g$ -симметрии, наблюдаемые в  $zz$ -спектрах, при уменьшении температуры вплоть до  $T = 2 \text{ К}$  ужесточаются независимо от места наблюдения. Однако изменения полуширины валентных колебаний кислорода для областей с большим и меньшим дефицитом кислорода имеют разный характер: резкий спад в

области низких температур в первом случае и независимость  $\Delta\nu(T)$  для  $T \leq T_c$  во втором (кривые 1,2 рис. 2). Кроме того, интенсивность низкочастотных полносимметричных колебаний атомов меди ( $\nu \approx 150 \text{ см}^{-1}$ ) и бария ( $\nu \approx 115 \text{ см}^{-1}$ ) падала с уменьшением температуры заметно быстрее, чем величина  $n(\nu) + 1$  ( $n(\nu)$  — числа заполнения соответствующих фононов). Так, при  $T \leq 5 \text{ К}$  линия  $A_g$ -колебаний Ва практически не регистрировалась.

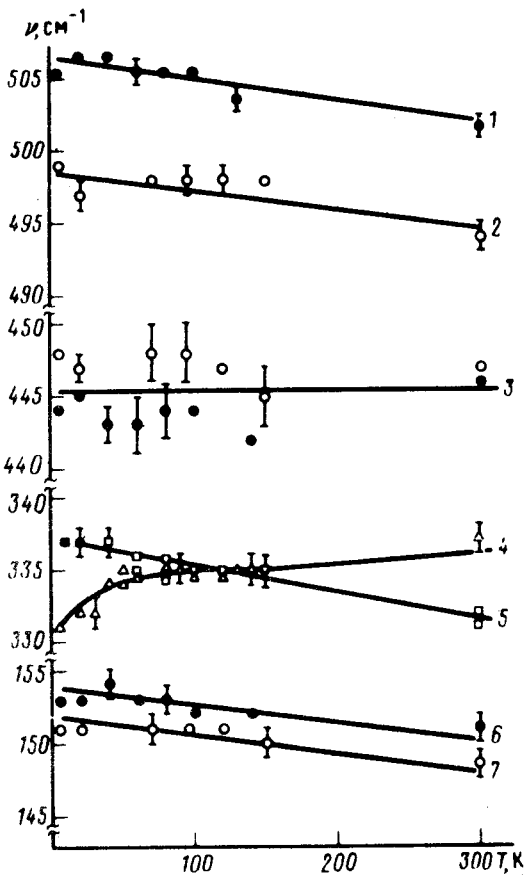


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость частоты  $\nu(T)$  КР активных фононов кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в областях с различным содержанием кислорода:  $\delta \approx 0,25$  — светлые кружки;  $\delta \approx 0,1$  — темные кружки. 1, 2 — полносимметричное  $A_g$ -колебание атомов кислорода O4; 3 — синфазные колебания атомов кислорода Cu-O2-O3-плоскости; 6, 7 — колебания атомов меди; 4, 5 — противофазные колебания кислорода плоскости Cu-O2-O3 для однородного (4) и неоднородного (5) по содержанию кислорода образцов (см. текст)

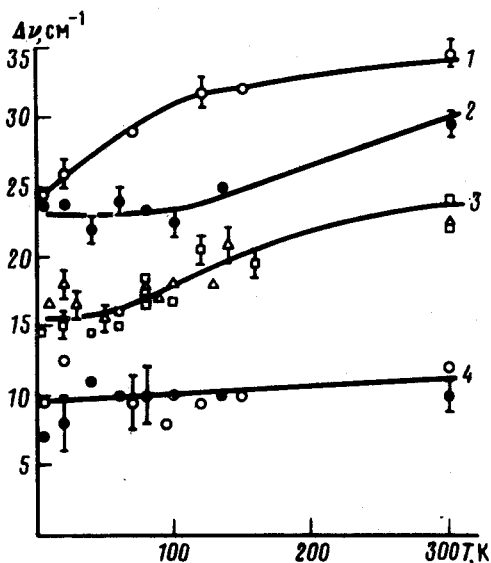


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость  $\Delta\nu(T)$  полуширин линий КР в кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 1, 2 — мода  $500 \text{ см}^{-1}$ ; 3 —  $335 \text{ см}^{-1}$  для однородного ( $\Delta$ ) и неоднородного ( $\square$ ) образцов; 4 —  $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ .  $\circ$  —  $\delta \approx 0,25$ ;  $\bullet$  —  $\delta \approx 0,1$

Температурная зависимость частоты фононов с  $\nu \approx 335 \text{ см}^{-1}$  оказалась более сложной и различной для разных образцов. Это колебание связано с противофазным движением атомов кислорода сверхпроводящей плоскости <sup>6,9</sup> и имеет в тетрагональной фазе монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  симметрию  $B_{1g}$ . При слабом орторомбическом искажении решетки мода  $335 \text{ см}^{-1}$  переходит в колебание с тензором поляризуемости, обладающим свойствами  $\alpha_{xx} \approx -\alpha_{yy}$  и  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy} \gg \alpha_{zz}$ . Это приводит к тому, что данное колебание наблюдается при возбуждении аб-плоскости монокристалла в поляризациях  $xx$  и  $yy$ . Интенсивность полосы  $335 \text{ см}^{-1}$  примерно в 10–15 раз слабее наиболее сильной моды ( $\nu \approx 500 \text{ см}^{-1}$ ) в  $zz$ -спектрах.

На рис. 3 приведены спектры КР ( $xx + yy$ )-поляризации двух различных образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученные при возбуждении базисной плоскости монокристаллов при  $T = 5$  К. Нижний спектр относится к неоднородному по содержанию кислорода кристаллу с  $0,1 \leq \delta \leq 0,25$ , а верхний спектр получен для наиболее однородного из исследованных нами образцов с  $\delta \approx 0$  (частота валентных  $A_g$ -колебаний атомов кислорода при комнатной температуре составляла  $\nu \approx 501$   $cm^{-1}$ ). В последнем случае частота КР активных фононов оставалась неизменной с точностью  $\sim 1$   $cm^{-1}$  при съемке с различных участков образца. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , измеренная по магнитной восприимчивости, составляла 94 К при ширине перехода  $\Delta T = 1$  К для однородного и, соответственно, 90 К и  $\Delta T = 5$  К для неоднородного по кислороду образца (вставки на рис. 3). Кроме того, наличие в спектре КР неоднородного образца достаточно интенсивной высокочастотной полосы  $\sim 590$   $cm^{-1}$  свидетельствует, по-видимому, о большем количестве дефектов в этом кристалле <sup>5</sup>.

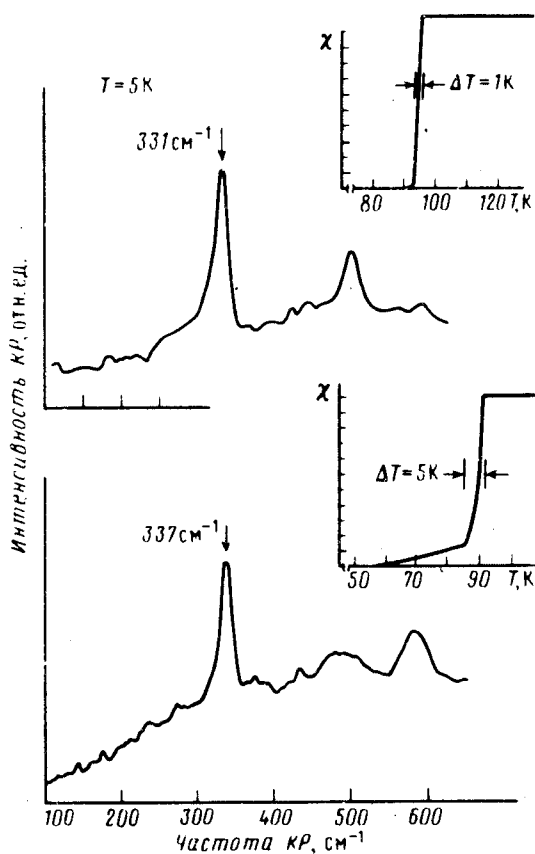


Рис. 3. Спектры КР кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при возбуждении базисной  $ab$ -плоскости. Верхний спектр для однородного  $\delta \approx 0$ , нижний — неоднородного  $0,1 \leq \delta \leq 0,25$  по содержанию кислорода образцов (см. текст). На вставках приведены зависимости магнитной восприимчивости образцов от температуры вблизи сверхпроводящего перехода

При понижении температуры вплоть до  $T = 5$  К в неоднородном по содержанию кислорода образце наблюдается монотонное увеличение частоты моды  $335$   $cm^{-1}$  (кривая 5 на рис. 1а). В однородном же кристалле наблюдается тоже монотонный, но обратный ход частоты этой моды, причем скорость изменения частоты с температурой заметно увеличивается ниже  $T_c$  (кривая 4, рис. 1а). Таким образом, в настоящей работе подтверждается наличие смягчения фонона  $335$   $cm^{-1}$  в некоторых образцах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , но сам ход зависимости  $\nu(T)$  отличается от наблюдавшихся в работах <sup>1,2,4</sup>.

Различие зависимости  $\nu(T)$  для двух кристаллов свидетельствует, по-видимому, о том, что наблюдаемое смягчение частоты фонона  $335$   $cm^{-1}$  связано с лучшими сверхпроводящими характеристиками (вставки на рис. 3) и лучшей упорядоченностью по кислороду однородно-

го образца. Этот вывод коррелирует с данными <sup>3</sup>, полученными для керамических образцов  $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  – смешанные редкоземельные элементы).

Зависимости полуширины моды  $335\text{ см}^{-1}$  для различных образцов оказываются практически идентичными (рис. 1б): наблюдается плавный монотонный рост полуширины с ростом температуры. Следует отметить, однако, что в случае смягчения частоты фонона  $335\text{ см}^{-1}$  линия КР этого колебания имела асимметричный контур с более резким высокочастотным краем. Это может свидетельствовать о наличии особенностей во взаимодействии колебания  $335\text{ см}^{-1}$  с электронными возбуждениями кристалла.

Авторы благодарны А.В. Пальниченко за измерения магнитной восприимчивости образцов и Б.Н. Шепелю за помощь в проведении экспериментов.

#### Литература

1. Macfarlane R.M., Rosen H., Seki H. Sol. St. Comm., 1987, 63, 831.
2. Wittlin A., Liu R., Cardona M. et al. Sol. St. Comm., 1988, 64, 477..
3. Thomsen C., Liu R., Wittlin A. et al. Sol. St. Comm., 1988, 65, 219.
4. Мирлин Д.Н., Решина И.И. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 315.
5. Баженов А.В., Гаспаров Л.В., Кулаковский В.Д. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 162.
6. Liu R., Thomsen C., Kress W. et al. Phys. Rev. B., 1988, 37.
7. Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 460.
8. Thomsen C., Cardona M., Kress W. et al. Sol. St. Comm., 1988, 65, 55.
9. Kulakovskii V.D., Misochko O.V., Timofeev V.B., Emel'chenko G.A. Proc. of Interlaken Conference 1988, Ed. by J. Müller and J.L. Olsen.