

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Ю.С.Поносов, Г.А.Болотин, О.В.Гурин,
Н.М.Чеботаев, А.А.Самохвалов, С.В.Наумов

Сообщается о наблюдении анизотропного рассеяния в базисной плоскости орторомбического кристалла для колебаний, связанных с заполнением медь-кислородных цепочек и показывающих аномальное концентрационное, резонансное и температурное поведение.

Имеющиеся различия в спектрах КРС $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ¹⁻⁴ могут быть связаны с разным содержанием кислорода в образцах; кроме того, отсутствие или неполнота поляризационных данных приводят к неопределенности в идентификации колебаний. В данной работе представлены результаты измерений спектров КРС в поликристаллах с контролируемым содержанием кислорода, а также в тетрагональных и орторомбических монокристаллах. Изучена симметрия возбуждений в фононной и электронной областях спектра.

Методика приготовления керамик и монокристаллов описана в^{5, 6}. Выращенные кристаллы с $T_c \sim 60 - 70 \text{ K}$ ($c = 11,705 \text{ \AA}$) имели вид прямоугольных пластинок размером $1 \times 1 \times 0,03 \text{ мм}^3$ с краями, параллельными осям a и b . Тетрагональные кристаллы ($c = 11,80 \text{ \AA}$) получались путем вакуумного отжига. Измерения проводились на механически полированных поверхностях поликристаллов и на естественных гранях и сколах монокристаллов при скользящем падении ($\sim 70^\circ$) излучения аргонового лазера мощностью до 100 мВт. Спектры записывались на спектрометре ДФС-24, оборудованном системой счета фотонов.

В спектрах керамик можно выделить группу из четырех линий (141 – 153, 339, 454 – 439, 470 – 508 см^{-1}), наблюдаемых во всех девяти исследованных составах ($x = 6,05 - 6,94$). При увеличении x наблюдается возрастание частот линий 141 и 470 см^{-1} и смягчение полосы на 454 см^{-1} , а также значительное уменьшение интенсивности линий 141 и 339 см^{-1} . Для второй группы характерно появление линий в ограниченной области составов для орторомбической фазы. Так, линия 115 см^{-1} обнаружена в спектрах лишь при $x \geq 6,61$, ее интенсивность растет с увеличением x . Довольно узкая полоса ($\sim 10 - 12 \text{ см}^{-1}$) на частоте 230 см^{-1} отчетливо наблюдается при $6,61 \leq x \leq 6,79$ существенно уменьшаясь в интенсивности для $x = 6,88$ и отсутствует в спектре при $x = 6,94$. В этом составе видна лишь слабая особенность на 212 см^{-1} . Примерно в этой же области увеличена интенсивность полос на 585 и 630 см^{-1} .

Спектры рассеяния поляризованного света в монокристаллах свидетельствуют о том, что все наблюдаемые линии относятся к колебаниям типа A_{1g} и B_{1g} для тетрагональной фазы (A_g для орторомбической). Компонента ZZ отоженных в вакууме кристаллов ($x \sim 6,2$) содержит линии 470 и 590 см^{-1} , в сверхпроводящих кристаллах ($x \sim 6,7$) в дополнение к ним в этом спектре появляются полосы 147 и 445 см^{-1} . Не обнаружено заметной интенсивности от колебаний типа B_{2g} и $B_{3g}(E_g)$. Измеренные на базисной плоскости XX и YY спектры содержат линии 141, 339, и 454 см^{-1} для тетрагонального и существенно большее количество линий для орторомбического кристалла (рис. 1). Несмотря на то, что из-за мелкой двойниковой структуры в большинстве орторомбических кристаллов невозможно разделить XX и YY спектры, линии 147 и 339 см^{-1} определенно имеют изотропный тензор рассеяния в базисной плоскости, причем последняя полоса симметрии B_{1g} в тетрагональной фазе сохраняет соотношение $\alpha_{XX} \approx -\alpha_{YY}$ и в орторомбической. На это указывают измерения для поляризации света под углом 45° ($X' = 110$) относительно кристаллографических осей. Дополнительные линии, присущие орторомбической фазе, ха-

рактируются сильно анизотропным рассеянием в базисной плоскости. Это следует и из непосредственных измерений на однодоменном монокристалле ⁷. Нами при наблюдении в поляризационном микроскопе в одном из монокристаллов был обнаружен большой домен $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$, обладающий анизотропным отражением в плоскости ab . Оси a и b в этом домене идентифицированы согласно ⁸, а измерения спектров КРС на нем подтвердили заключение о сильной анизотропии тензора рассеяния с $\alpha_{YY} \gg \alpha_{XX}$ для линий 115, 230, 495, 585 и 630 см^{-1} (рис. 2а). В отличие от данных ⁷ мы наблюдали отчетливую линию на 630 см^{-1} , обладающую упомянутой анизотропией, а также более резкую анизотропию для линий 115 и 495 см^{-1} .

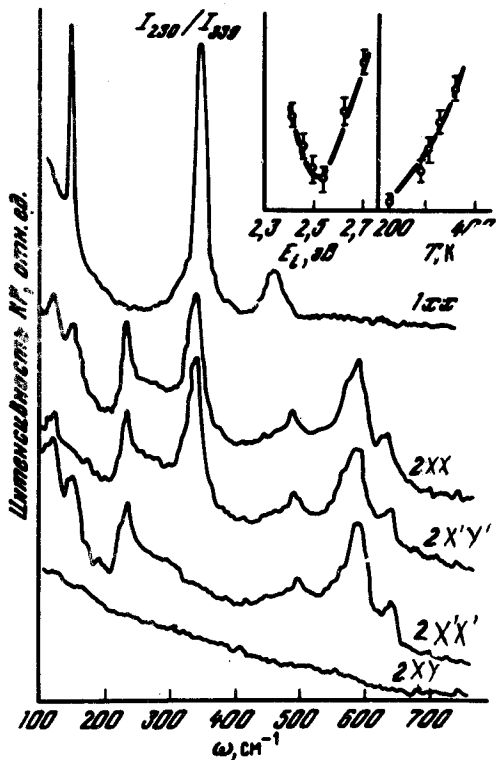


Рис. 1. Поляризационные зависимости спектров КРС тетрагональных (1) и двойникованных орторомбических кристаллов (2) при 300 К. На вставке — зависимость приведенного сечения рассеяния линии 230 см^{-1} от энергии возбуждения и температуры

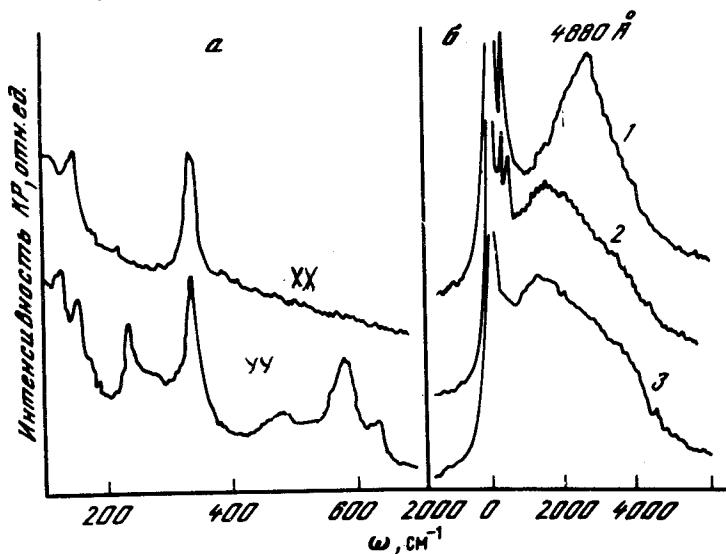


Рис. 2. а — Поляризационная зависимость спектра КРС в однодоменном орторомбическом кристалле ($X \parallel a$, $Y \parallel b$); б — спектры КРС тетрагонального (1) и орторомбического (2) кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и монокристалла Re (3) в области электронного рассеяния

Полученный результат однозначно указывает на связь анизотропных линий с цепочками $\text{Cu}(1) \text{--} \text{O}(4)$. Интенсивность двух из этих линий 115 и 495 см^{-1} растет по мере заполнения цепочек атомами кислорода, что является свидетельством взаимодействия этих колебаний с цепочками. Естественно связать эти полосы с A_g модами Ba и $\text{O}(1)$. Изотропный характер рассеяния для линий 147 и 339 см^{-1} — еще одно подтверждение связи этих полос с колебаниями атомов в более удаленных слоях CuO_2 . Отнесение линии $(141 - 153) \text{ см}^{-1}$ к смещениям атомов $\text{Cu}(2)$ согласуется с увеличением ее частоты при сокращении длины связи $\text{Cu}(2) \text{--} \text{O}(1)$ с ростом x . Отметим и уменьшение интенсивности XX и YY компонент этого колебания почти на порядок с одновременным появлением ZZ компоненты в орторомбической фазе, что может говорить об усилении связи между плоскостями и цепочками. Еще одно колебание, общее для обеих фаз $(454 - 439) \text{ см}^{-1}$, по-видимому, обусловлено синфазными смещениями атомов $\text{O}(2,3)$ с некоторым вкладом $\text{Cu}(2)$, что объясняет его появление в орторомбической фазе в ZZ спектре⁹.

Итак, кроме разрешенных правилами отбора пяти линий симметрии A_g в орторомбической фазе наблюдаются дополнительные полосы с анизотропным тензором рассеяния, интенсивность которых высока в сравнительно узком интервале $x = 6,6 - 6,8$. Их появление может быть связано либо с нарушением правил отбора в дефектной структуре, либо с возникновением сверхструктур при упорядочении кислородных вакансий. В последнем случае в рассеянии могут стать активными колебаниями на бывшей границе зоны Бриллюэна, а также запрещенные в КРС при $x = 6$ и $x = 7$ колебания атомов $\text{Cu}(1)$ и $\text{O}(4)$. Примечательно, что линия 230 см^{-1} обнаруживает в отличие от всех других необычную зависимость от энергии возбуждения, а также аномальное температурное поведение (вставка на рис. 1). Антирезонанс в области $2,5$ эВ может быть вызван интерференцией вкладов от внутризонного и межзонного механизмов рассеяния, если имеется особенность в электронном спектре вблизи уровня Ферми. Подобное поведение указывает на связь этого колебания с атомами цепочек, ответственных за формирование структуры в электронном спектре.

В области спектра до 5000 см^{-1} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ наблюдается широкая полоса рассеянного света электронного происхождения^{10, 11}, форма которой показана на рис. 2б. Эти спектры были получены на тех же монокристаллах и одновременно с измерениями фононных спектров (рис. 1), позволяющих четко различить тетрагональные и орторомбические кристаллы. Электронный спектр в первых имеет выраженный максимум на 2600 см^{-1} , а в орторомбической фазе он существенно уширен и сдвинут в сторону низких частот, что, возможно, связано влиянием свободных носителей. Спектры слабо меняются при охлаждении до 100 К . В обеих фазах эта полоса наблюдается при поляризациях XX , $X'X'$, $X'Y'$ и отсутствует в XY . Хотя природа электронных переходов в области $0,3$ эВ в настоящее время не ясна, мы хотим отметить, что аналогичное рассеяние наблюдается в рении (рис. 2б) и других сверхпроводящих переходных металлах с ГПУ структурой. Как известно, они не являются антиферромагнетиками, что ставит под сомнение связь рассеяния в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ со спиновыми флуктуациями¹¹.

Литература

1. Hemley R.J., Mao N.K. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2340.
2. Stavola M. et al. Phys. Rev. B., 1987, 36, 850.
3. Yamataka A. et al. J. Appl. Phys. Jap., 1987, 26, L1404.
4. Кулаковский В.Д. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 460.
5. Чеботаев Н.М. и др. Проблемы ВТСП. Информационные материалы. ч. I. Свердловск, 1987, 103.
6. Самохвалов А.А., Чеботаев Н.М., Лошкарев Н.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 338.
7. Thomsen C. et al. Physica C, Superconductivity, 1988, 153, 1756.
8. Власко-Власов В.К., Инденбом М.В., Осипьян Ю.А. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 312.

9. Рашба Э.И., Шерман Е.Я. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 404.

10. Поносов Ю.С. и др. ФММ, 1988, 66, 184.

11. Lyons K.V. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 732.

Институт физики металлов

Уральского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию

30 августа 1988 г.
