

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ю.С.Поносов, Г.А.Болотин

Исследована симметрия КРС активных колебаний в тетрагональном монокристалле $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$. Обнаружена корреляция интенсивности A_{1g} -мод на 221 см^{-1} и 431 см^{-1} с температурой сверхпроводящего перехода.

При изучении динамики решетки высокотемпературного сверхпроводника $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ методом КРС получены весьма противоречивые результаты¹⁻⁷; кроме того, отсутствие полных поляризационных измерений на монокристаллах не позволяет дать однозначную идентификацию наблюдаемых колебаний в различных структурных состояниях.

В данной работе выполнены измерения спектров КРС в тетрагональном монокристалле состава $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$, а также в керамических образцах с разным содержанием стронция ($x = 0,05 - 0,4$), полученных методом твердофазного синтеза⁸. Спектры возбуждались линиями аргонового лазера (4880 \AA и 5145 \AA) мощностью до 200 мВт , сфокусированными в пятно $\sim 40 \times 150\text{ мкм}^2$ при скользящем падении на механически полированные поверхности образцов. Рассеянный свет регистрировался спектрофотометром ДФС-24 со счетчиком фотонов при разрешении $\sim 5\text{ см}^{-1}$. Наблюдение поверхности образцов в поляризованном свете обнаружило в некоторых из них довольно крупные монокристаллы. Так, в таблетке состава $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$ с $T_c = 36\text{ К}$ кристаллы размером $\sim 1 \times 0,5\text{ мм}^2$ обладали сильно анизотропным отражением при скрещенных поляризаторе и анализаторе, что свидетельствовало об ориентации оси c кристалла в плоскости и давало возможность измерить все компоненты тензора рассеяния активных для структуры K_2NiF_4 колебаний $-2A_{1g} + 2E_g$ ⁹. Ориентация оси c в исследованном монокристалле была установлена с помощью рентгеновской дифракции, а содержание стронция в нем, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа составляло $x = 0,17 \pm 0,1$. В соответствии с правилами отбора активными в рассеянии света являются колебания атомов кислорода в вершинах октаэдров $O(1)$ и атомов лантана (стронция). Из представленных на рис. 1 спектров монокристалла ясно, что все три ранее наблюдавшиеся в керамиках линии $153, 221$ и 431 см^{-1} ¹⁰ относятся к симметричным колебаниям типа A_{1g} , связанным со смещениями атомов вдоль оси c . Как и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ не наблюдаются колебания атомов симметрии E_g , обусловленные смещениями атомов \perp оси c кристалла. Высокочастотную полосу 431 см^{-1} , показывающую изотопный сдвиг¹¹, естественно отнести к колебаниям атомов кислорода (преимущественно) с некоторой примесью контрфазных смещений атомов лантана (стронция). Не исключено, что наблюдение трех A_{1g} -полос вместо двух ожидаемых указывает на двухмодовое поведение данного смешанного кристалла. В таком случае линии 153 и 221 см^{-1} могут быть связаны с модами лантана и стронция с примесью смещений в фазе атомов кислорода. Так, отношение их частот, равное $1,44$, близко к величине корня из отношения атомных масс $\sqrt{m_{\text{La}}/m_{\text{Sr}}} = 1,26$. Следует также отметить, что в изоструктурном Sr_2TiO_4 ¹², имеющем близкую длину связи $\text{Sr}-\text{O}$ ($2,56\text{ \AA}$ против $2,35\text{ \AA}$ в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), полоса, относимая к колебаниям атомов стронция, имеет частоту 205 см^{-1} . Хотя в ряде работ по оксокупрату лантана линии 220 см^{-1} ⁵, 228 см^{-1} ⁶ отнесены к колебаниям La , данные всех этих работ^{1, 4-7} заметно различаются как по числу линий, так и по их поляризации. Кроме того, правила отбора для орторомбической фазы La_2CuO_4 предсказывают активность гораздо большего числа колебаний $5A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 4B_{3g}$ ⁹, что несомненно затрудняет интерпретацию наблюдаемого спектра.

Поляризационные измерения показали, что все наблюдаемые линии обладают анизотропными тензорами рассеяния, что не является следствием теоретико-группового анализа. В то время как мода на частоте 153 см^{-1} модулирует электронную восприимчивость только в

базисной плоскости кристалла ($\alpha_{XX} \gg \alpha_{ZZ}$), линия на 221 см^{-1} наблюдается только в ZZ-спектре ($\alpha_{ZZ} \gg \alpha_{XX}$). Высокочастотная полоса кислородных колебаний имеет более изотропный характер $\alpha_{ZZ} \approx 3\alpha_{XX}$.

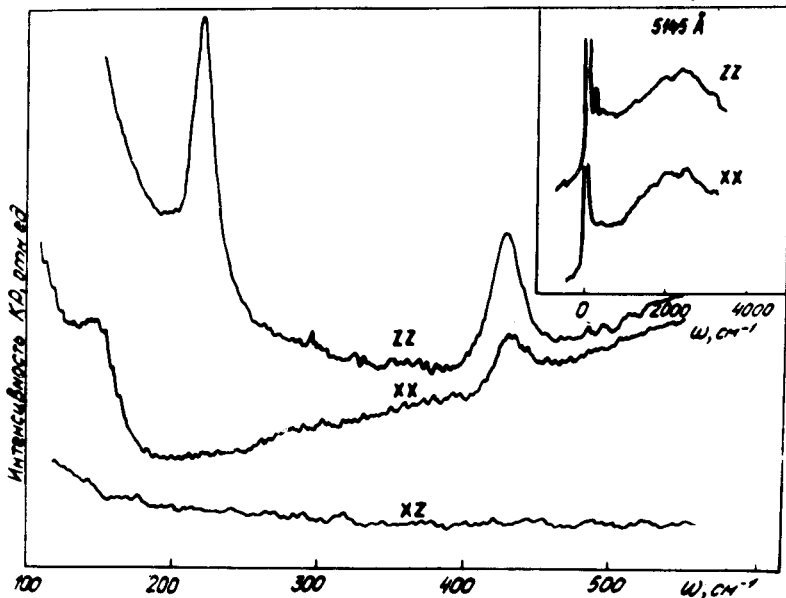


Рис. 1. Спектры КРС монокристалла $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$ для различных компонент тензора рассеяния XX , ZZ (A_{1g}) и XZ (E_g) при 300 К. На вставке – спектры электронного рассеяния

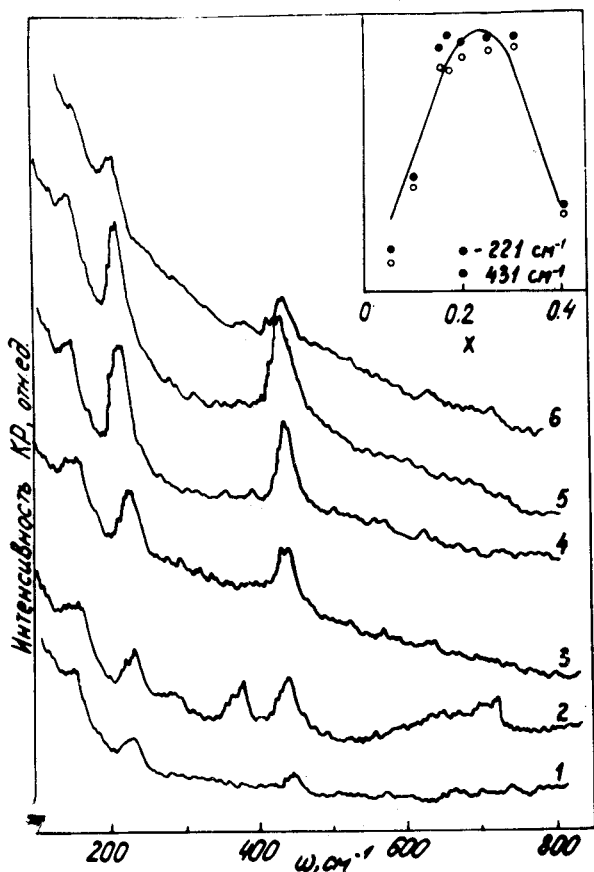


Рис. 2. Спектры КРС образцов с различным содержанием стронция при 300 К (1 – $x = 0,05$, 3 – $x = 0,1$, 4 – $x = 0,17$, 5 – $x = 0,3$, 6 – $x = 0,4$) и 100 К (2 – $x = 0,1$). На вставке – зависимость интенсивности линий 221 и 431 см^{-1} от x

Различное поведение показывают и интенсивности линий при изменении x . В отличие от слабой зависимости линии 153 см^{-1} , интенсивность полосы на 221 см^{-1} резко возрастает с уве-

личением x и имеет максимум в области концентраций, соответствующих наивысшим температурам сверхпроводящего перехода в этом соединении (вставка на рис. 2). Частота этой линии уменьшается с 230 см^{-1} до 218 см^{-1} при увеличении x от 0,05 до 0,4. Аналогичное, но более плавное поведение показывает при изменении x и интенсивность кислородной линии 431 см^{-1} , остающейся неизменной по частоте.

Мы не наблюдали сильной зависимости интенсивности вышеупомянутых линий от длины волны возбуждения, что не позволяет объяснить отмеченные особенности резонансными эффектами. Поскольку рост интенсивности этих мод обусловлен преимущественно ZZ-компонентой тензора рассеяния, можно предположить, что это связано с существенным возрастанием межслоевых флуктуаций заряда, включающих $\text{Cu}d_z - \text{O}p_z$ -орбитали ¹³.

При понижении температуры до 100 К в спектре КРС монокристалла $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$ наблюдается сужение линий 221 см^{-1} (с 20 до 11 см^{-1}) и 431 см^{-1} (с 26 до 14 см^{-1}) и небольшой сдвиг $2 - 3 \text{ см}^{-1}$ в сторону высоких частот. В XX-спектре появляется слабая особенность на 370 см^{-1} , которую можно связать со структурным переходом в орторомбическую фазу при $\sim 120 \text{ К}$ для этого состава. Довольно отчетливо эта особенность видна при 100 К для образца состава $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$, имеющего температуру структурного перехода $\sim 300 \text{ К}$. В спектре этого образца при 100 К обнаружена также широкая полоса в области $600 - 750 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к "дыхательным" модам в медь-кислородных плоскостях ¹. Эти линии не наблюдались в $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,05}\text{CuO}_4$ при 300 К. Причиной этому может быть очень низкая интенсивность спектра и возможный локальный нагрев при использовании повышенной мощности возбуждающего излучения.

Как и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, спектр КРС на фонах в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в стоксовой области наложен на значительный фон электронного происхождения ¹⁴, образующий широкую полосу с максимумом в районе $2500 - 3000 \text{ см}^{-1}$. Форму и положение этого пика в наших образцах мешает определить полоса люминесценции, наблюдаемая на $\sim 6600 \text{ \AA}$, интенсивность которой растет при уменьшении энергии возбуждения. Тем не менее, полученные спектры позволяют сделать вывод, что это рассеяние наблюдается как в чистом оксокупрате лантана, так и в образцах, легированных стронцием, причем XX- и ZZ-компоненты в монокристалле $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$ сравнимы по интенсивности (вставка на рис. 1). Этот результат отличается от полученного в ¹⁴; в случае рассеяния, обусловленного коротковолновыми двумерными спиновыми флуктуациями, ZZ-спектр не должен наблюдаться.

Авторы благодарят В.Л.Кожевникова и С.М.Чешницкого за предоставление образцов, Л.В.Елохину и В.А.Сазонову за проведение рентгеновских измерений.

Литература

1. Sugai S. et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26, L495.
2. Brun T. et al. Phys. Rev. B., 1987, 35, 8837.
3. Blumenroeder S. et al. Phys. Rev. B, 1987, 35, 8840.
4. Copic M. et al. Sol. St. Comm., 1987, 64, 297.
5. Maksimov A.I. et al. Sol. St. Comm., 1988, 66, 1077.
6. Weber W.H. et al. Phys. Rev. B., 1988, 38, 917.
7. Kourouklis G.A. et al. Phys. Rev. B., 1987, 36, 7218.
8. Кожевников В.Л. и др. ФММ, 1987, 63, см. вклейку.
9. Geick R., Strobel K. J. Phys. C., 1977, 10, 4221.
10. Гоцицкий Б.Н. и др. ФММ, 1987, 64, 188.
11. Batlogg B. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 912.
12. Burns C. et al. Sol. St. Comm., 1987, 62, 687.
13. Fu C.L., Freeman A.J. Phys. Rev. B., 1987, 35, 8861.
14. Lyons K.B. et al. Phys. Rev. B., 1988, 37, 2353.