

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ Tl–Ba–Ca–Cu–O.

Л.В.Гаспаров, В.Д.Кулаковский, О.В.Мисочки,
В.Б.Тимофеев, Н.Н.Колесников, М.П.Кулаков

Измерено комбинационное рассеяние света на полносимметричных фонах в сверхпроводящих монокристаллах $TlBa_2CaCu_2O_{7-x}$ и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-x}$. Выполнен теоретикогрупповой анализ симметрии фоновых мод в $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ и $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$. Проведено отнесение полносимметричных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния света.

1. С открытием висмутовых¹ и таллиевых² сверхпроводников, имеющих более высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, чем соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, начались обширные исследования этих материалов. Одной из наиболее важных проблем является выяснение общих черт всех семейств высокотемпературных сверхпроводников и, в частности, вопрос о сходстве и различии фоновых спектров. Комбинационное рассеяние (КР) света позволяет исследовать длинноволновые фоны в Г-точке зоны Бриллюэна. Ранее было детально исследовано КР в соединениях $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ³⁻⁵ и La_2CuO_4 ⁶. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований КР в монокристаллах $TlBa_2CaCu_2O_{7-x}$ (Tl–1212) и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-x}$ (Tl–2212).

2. Монокристаллы выращивались медленным охлаждением из расплава стехиометрического состава в протоке кислорода и имели форму прямоугольных пластин с зеркальной базисной плоскостью и размерами $3 \times 3 \times 0.3$ мм³. Симметрия монокристаллов контролировалась рентгенографически: D_{4h}^1 ($P4/mmm$), $a = 3.855$ Å, $c = 12.711$ Å для Tl–1212 и D_{4h}^{17} ($I4/mmm$), $a = 3.856$ Å, $c = 29.34$ Å для Tl–2212. Образцы Tl–1212 и Tl–2212 показывали переход в сверхпроводящее состояние соответственно при $T = 70$ К и 110 К.

Спектры КР регистрировались для различных граней монокристаллов в геометрии обратного рассеяния на спектрометре с микроприставкой при комнатной температуре. Излучение Ar^+ -лазера ($\lambda = 4880$ Å) фокусировалось на образец в пятно размером 3 мкм. Во избежание перегрева возбуждаемой области мощность лазерного излучения не превышала нескольких милливатт.

3. В системе Tl–Ba–Ca–Cu–O существует два ряда: $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ и $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ⁷ сверхпроводящих фаз, различающихся пространственной симметрией решетки. В пределах каждого ряда структуры различаются между собой числом n медно-кислородных слоев. Кристаллы $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ имеют объемноцентрированную тетрагональную структуру с двумя формульными единицами на элементарную ячейку (рис. 1). Примитивная ячейка в этих кристаллах в два раза меньше и содержит только одну формульную единицу. Кристаллы $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ имеют примитивную тетрагональную структуру (рис. 1) с одной формульной единицей на ячейку.

Исследованные кристаллы Tl–1212 и Tl–2212 содержат по два медно-кислородных слоя, разделенных плоскостями из ионов Ca (рис. 1). Ионы кислорода образуют аксиально-удлиненный октаэдр вокруг ионов меди. Ионы Ba в обеих структурах расположены над и под Cu–O1 слоями в девятикоординатном окружении кислорода. Ион Tl в обеих структурах связывает 6 кислородных ионов в искаженный октаэдр. Различие структур проявляется в числе интеркодирующих Tl–O слоев: два слоя для D_{4h}^{17} и один для D_{4h}^1 .

Число фоновых ветвей задается числом атомов в примитивной ячейке и в обеих структурах (Tl–1212 и Tl–2212) определяется числом атомов в одной формульной единице. Ионы, имеющие позиционную симметрию C_{4v} или C_{2v} , дает колебания разрешенные в КР: ($A_{1g} +$

$+ E_g$ и $(A_{1g} + B_{1g} + 2E_g)$ соответственно. Ионы с позиционной симметрией D_{4h} и D_{2h} не проявляются в КР. Суммарное разложение для обеих структур с различными n приведены в таблице. Поскольку структуры центросимметричны, в КР активны только четные (g -типа) моды.

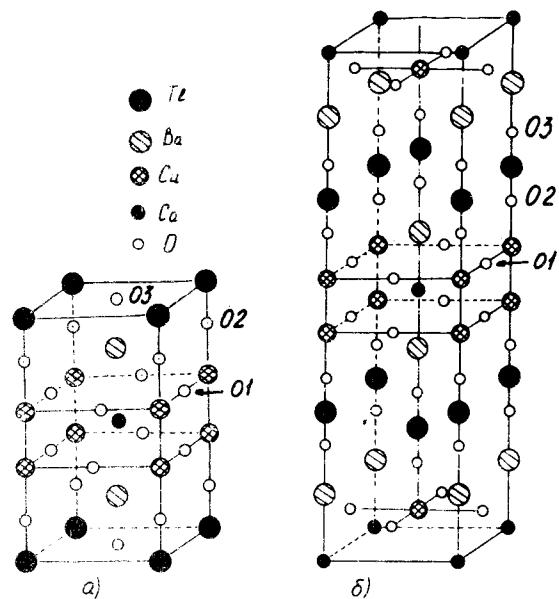


Рис. 1. Элементарные ячейки монокристаллов: *a* – $TlBa_2CaCu_2O_7$, и *б* – $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$

Симметрия решетки Симметрия колебаний в Г-точке зоны Бриллюэна

$Tl_2Ba_2Ca_2O_6$	D_{4h}^{17}	$4A_{1g} + 4E_g + 6A_{2u} + B_{2u} + 7E_u$
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	D_{4h}^{17}	$6A_{1g} + B_{1g} + 7E_g + 7A_{2u} + B_{2u} + 8E_u$
$Tl_2Ba_2Ca_2CuO_{10}$	D_{4h}^{17}	$7A_{1g} + B_{1g} + 8E_g + 9A_{2u} + 11E_u$
$TlBa_2Ca_2CuO_7$	D_{4h}^1	$4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g + 7A_{2u} + B_{2u} + 8E_u$
$TlBa_2Ca_2Cu_2O_9$	D_{4h}^1	$5A_{1g} + B_{1g} + 6E_g + 9A_{2u} + 2B_{2u} + 11E_u$

4. Поляризованные спектры КР исследованных монокристаллов приведены на рис. 2 и 3. В спектрах КР образца Tl-1212 наблюдается четыре линии с частотами 116, 146, 403 и 520 cm^{-1} (рис. 2). В спектре образца Tl-2212 наблюдается шесть четко разрешенных линий (109, 132, 158, 410, 495 и 602 cm^{-1}) (рис. 3). При сканировании лазерным лучом по поверхности образцов наблюдалось небольшое различие (в пределах $3 - 4\text{ cm}^{-1}$) частот линий. И в Tl-1212 и в Tl-2212 интегральная интенсивность линий в zz -поляризации примерно в 5 раз выше, чем в xx -поляризации. Также различны относительные интенсивности линий и уровень фона для zz - и xx -поляризаций (рис. 2 и 3). Все перечисленные выше линии относятся к полносимметричным A_{1g} -колебаниям, так как они не наблюдаются в скрещенных поляризациях.

Число наблюдаемых A_{1g} – мод в спектрах КР кристаллов Tl-1212 и Tl-2212 (четыре и шесть соответственно) совпадает с числом A_{1g} -мод, найденных из теоретико-группового анализа. Для того, чтобы сделать конкретное отнесение колебаний нужно принять во внимание различие как в массах колеблющихся ионов, так и в константах связи между различными ионами. С этой точки зрения полезно также провести аналогию между колебаниями в Tl-структурах и колебаниями в сходных структурах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и La_2CuO_4 .

5. A_{1g} -колебания ионов кислорода. Ионы кислорода являются наиболее легкими, и связанные с ними колебания ожидаются в области частот выше 300 см^{-1} . Наиболее интенсивные в zz -поляризации линии следует отнести к валентным колебаниям кислорода. В Tl-1212 имеется одна такая мода — валентные z -колебания иона O_2 . К ней мы относим единственную высокочастотную линию 520 см^{-1} в спектрах (рис. 2). В Tl-2212 таких мод две — колебания ионов O_2 и O_3 . И соответственно в спектрах КР (рис. 3) наблюдается две высокочастотных интенсивных линии. С учетом длин связей $7-9$ их можно отнести следующим образом: линию 602 см^{-1} к колебаниям O_3 , а 495 см^{-1} к колебаниям O_2 . Кроме того в обеих структурах имеется еще одна мода, связанная с кислородом и отвечающая синфазным деформационным колебаниям ионов O_1 . С этой модой мы связываем линию 403 см^{-1} в спектрах Tl-1212 и линию 410 см^{-1} в спектрах Tl-2212. Различие в интенсивности этой моды для Tl-1212 и Tl-2212 (рис. 2 и 3) может быть вызвано тем, что активность синфазных колебаний ионов кислорода медно-кислородной плоскости в КР в Tl-кристаллах, так же как и в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ^{4, 10}, проистекает от их связи с валентными колебаниями мостикового кислорода O_2 и тем выше, чем меньше разница между частотами этих колебаний.

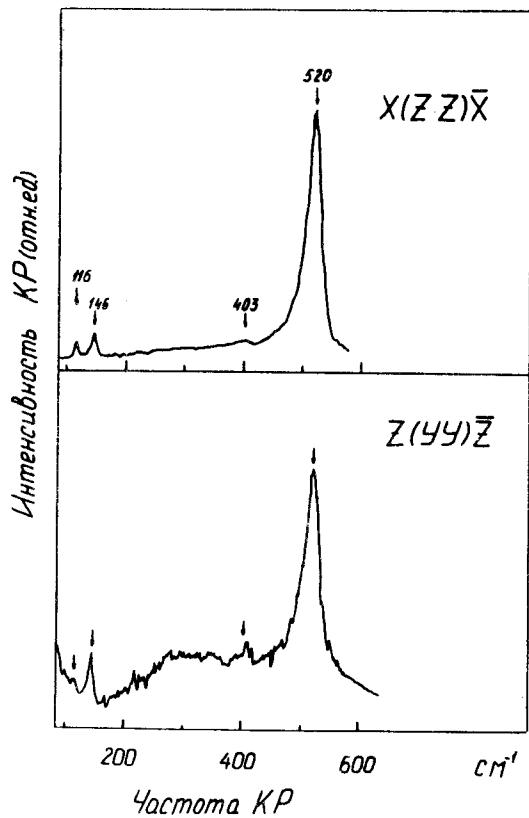


Рис. 2. Спектры КР монокристалла
 $TlBa_2CaCu_2O_{7-x}$

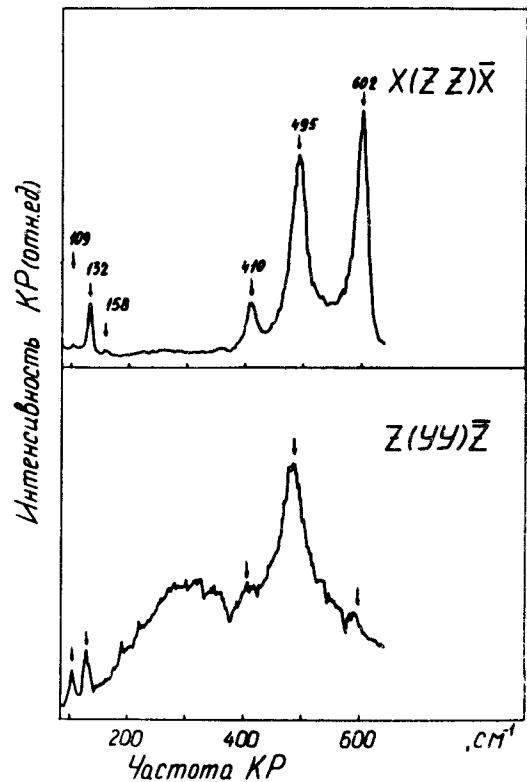


Рис. 3. Спектры КР монокристалла
 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-x}$

6. A_{1g} -колебания металлических ионов. В Tl-1212 к ним относятся z -колебания ионов Ba и Cu. С ними мы связываем наблюдаемые в спектрах КР этих кристаллов (рис. 2) два низкочастотных колебания 116 и 146 см^{-1} . Исходя из отношения масс ионов Ba и Cu и близости частот этих мод к наблюдаемым в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ³⁻⁵ мы относим линию 116 см^{-1} A_{1g} -колебаниям Ba, а линию 146 см^{-1} — колебаниям Cu..

При переходе от Tl-1212 к Tl-2212 в число разрешенных в КР колебаний попадает дополнительно z -колебание Tl. При этом в низкочастотной области КР спектра Tl-2212 по-

является дополнительная интенсивная линия в области 130 см^{-1} (рис. 3). Мы относим эту линию к колебаниям Tl, поскольку нет причин для сильного различия в Tl-1212 и в Tl-2212 величин поляризумостей связей, определяющих интенсивность КР для Ba и Cu. Высокая активность z -колебаний ионов Tl в КР спектре, по-видимому, связана со спецификой sp -гибридизации, формирующей связь Tl-O. Моды 109 и 158 см^{-1} в Tl-2212 мы относим соответственно колебаниям Ba и Cu. Уменьшение частоты колебания Ba и увеличение частоты колебания Cu при переходе от Tl-1212 к Tl-2212 согласуются с изменением расстояний между соответствующими слоями ⁷⁻⁹.

7. Большую величину фона в спектрах xx -поляризации, по-видимому, можно объяснить электронным КР, аналогичным обнаруженному ранее в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^{4, 5}.

В заключение авторы выражают благодарность Хасанову С.С. и Козловой В.И. за помощь в определении структурных данных и Зверькову С.А. за помощь в определении состава образцов.

Литература

1. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, L209.
2. Shong Z.Z., Hesman A.M. Nature, 1988, **332**, 55.
3. Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, 460.
4. Gasparov L.V., Kulakovskii V.D., Misochko O.V. et al. JOSA B, special issue, in press.
5. Cooper S.L., Klein M.V., Pasol B.G. et al. Phys. Rev. B., 1988, **37**, 5920; Cooper S.L., Slakey F., Klein M.V. et al. JOSA B, special issue preprint.
6. Maksimov A.A., Misochko O.V., Tartakovskiy I.I. et al. Sol. St. Comm., 1988, **66**, 1047.
7. Liang I.K., Zhang Y.L., Huang I.O. et al. Physica C, 1988, **156**, 616.
8. Torardi C.C., Subramanian M.A., Colabresce J.C. et al. Science, 1988, **240**, 631.
9. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T. et al. Physica C, 1988, **156**, 97.
10. Раиба Е.И., Шерман Е.Я. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 104.