

УДК 537.312.62

## ФОНОНЫ В ОРТОРОМБИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В. Д. Кулаковский, О. В. Мисочко, В. Б. Тимофеев

Исследовано комбинационное рассеяние света на фононах в орторомбических монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \leq 0.2$ ) с изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  для различных поляризаций света. Определены изотопические сдвиги частот фононных мод при замене  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$ . Расклассифицированы все разрешенные в КР фононные моды, относящиеся к колебаниям кислорода, а также  $A_g$ -моды колебаний тяжелых атомов. Идентифицирован ряд колебаний, проявляющихся в спектрах КР из-за наличия дефектов.

Установление механизма высокотемпературной сверхпроводимости требует исследований энергетической щели, динамики решетки, влияния на них фазового состава и температуры. Мы представляем здесь результаты исследований длинноволновых оптических фононов в монокристаллах высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с помощью метода комбинационного рассеяния (КР) света. КР в centrosymmetric кристаллах позволяет определить частоты четных ( $g$ -типа) оптических фононов в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна. Исследования КР ВТСП были выполнены в ряде лабораторий сначала на керамических [1-10], а затем и на монокристаллических образцах [11-25]. Интерпретация полученных результатов претерпевала эволюцию по мере получения совершенных образцов. В настоящей работе излагаются результаты исследования КР в монокристаллических образцах, выполненные в нашей группе. Для корректного отнесения фононных линий в спектрах КР было исследовано КР для всех возможных поляризаций света, проанализировано изменение спектров при вариации концентрации кислорода, гидростатическом сжатии и замене кислорода  $^{16}\text{O}$  на изотоп  $^{18}\text{O}$ , а также при замене редкоземельного элемента. Выполнен теоретико-групповой анализ симметрии фононных мод в орторомбических монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

### 1. Экспериментальная часть

Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  выращивались медленным охлаждением расплавленной смеси окислов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{CuO}$  на воздухе в области составов, обогащенных  $\text{CuO}$  по отношению к стехиометрическому составу соединения (1 : 2 : 3). Образцы имели форму прямоугольных пластинок с зеркальными гранями размером до  $3 \times 3 \times 0.3$  мм. Содержание кислорода в образцах определялось по позиции КР-линии полносимметричных колебаний мостикового кислорода [8]. Монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с малым дефицитом кислорода ( $\delta \leq 0.3$ ) были орторомбическими (пространственная группа  $D_{2h}^1$ ). По мере увеличения дефицита кислорода величина  $T_c$  уменьшалась от 95 до 80 К. Полуширина сверхпроводящего перехода  $\Delta T$  для образцов, отожженных в атмосфере кислорода, составляла  $\Delta T \leq 1$  К. Все кристаллы содержали большое количество двойников с осью двойникования [110]. Ширина двойников изменялась от десятых долей микрона до 50 мкм.

Спектры КР были измерены для различных граней монокристаллов в геометрии рассеяния назад на спектрометре с микроприставкой. Лазер-

ный луч ( $\lambda = 4880$  или  $5145 \text{ \AA}$ ) фокусировался на образец в пятно размером 3—10 мкм. Во избежание сильного перегрева кристалла мощность лазерного излучения на образце ограничивалась 10 мВт. Из отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент в спектрах КР было найдено, что перегрев возбуждаемой области при комнатной температуре не превышал 40 К.

Для обогащения кристаллов кислородом  $^{18}\text{O}$  использовалась методика, применявшаяся в [26] для керамических образцов. Образцы предварительно отжигались в вакууме при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Затем проводился отжиг в атмосфере  $^{18}\text{O}$  при  $900^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Последующее охлаждение до  $500^\circ\text{C}$  производилось со скоростью  $150^\circ\text{C}$  в час. При  $500^\circ\text{C}$  образцы выдерживались в течение 4 ч и затем охлаждались до комнатной температуры со скоростью  $200^\circ\text{C}$  в час. В результате проведенного отжига в монокристаллах происходило  $\sim 80\%$  обогащения кислородом  $^{18}\text{O}$ . Полученные образцы были неоднородны по содержанию кислорода. Благодаря малому размеру лазерного пятна ( $< 5 \text{ мкм}$ ) лучом можно было сканировать по образцу и выбирать области с различным содержанием кислорода.

## 2. Результаты теоретико-группового анализа симметрии фононных мод в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Примитивная ячейка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  содержит 13 атомов (рис. 1). В ней имеются два гофрированных планарных слоя, состоящих из атомов  $\text{Cu}2-\text{O}2-\text{O}3$ , образующих двумерную прямоугольную сетку, и линейная цепочка  $\text{Cu}1-\text{O}1$ . Слои  $\text{Cu}2-\text{O}2-\text{O}3$  отделены друг от друга плоскостью из атомов  $\text{Y}$ , а от линейной цепочки  $\text{Cu}1-\text{O}1$  планарным слоем, включающим атомы  $\text{Ba}$  и  $\text{O}4$ . Кислород образует мостик между атомами меди  $\text{Cu}1$  и  $\text{Cu}2$ .

Симметрия решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - D_{2h}^1 (P_{mmm})$ . Атомы  $\text{Y}$ ,  $\text{Cu}1$  и  $\text{O}1$  находятся в позициях, имеющих симметрию  $D_{2h}$ , совпадающую с симметрией решетки. Остальные атомы ( $\text{Ba}$ ,  $\text{Cu}2$ ,  $\text{O}2$ ,  $\text{O}3$ ,  $\text{O}4$ ), расположенные симметрично относительно плоскости  $xy$ , имеют позиционную симметрию  $C_{2v}$ .

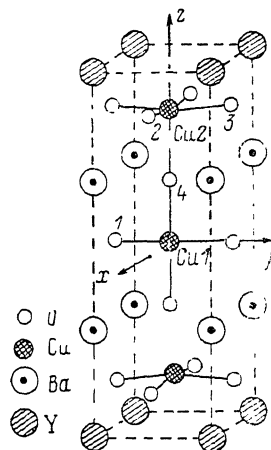


Рис. 1. Примитивная ячейка орторомбического монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Колебательный спектр  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  имеет 36 оптических и 3 акустических моды. Полное разложение по неприводимым представлениям в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна имеет вид

$$\Gamma = \underbrace{5(A_g + B_{2g} + B_{3g})}_{\text{КР}} + \underbrace{7(B_{1u} + B_{2u} + B_{3u})}_{\text{ИК}} + \underbrace{(B_{1u} + B_{2u} + B_{3u})}_{\text{Акустика}}$$

Колебания атомов с местной симметрией  $D_{2h}$  являются нечетными. Они не должны проявляться в спектрах КР совершенных монокристаллов. Колебания пяти пар атомов с симметрией  $C_{2v}$  дают по три типа четных мод, активных в КР:  $5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g}$ . Тензоры КР ( $a_{ij}$ ) для мод  $A_g$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  соответственно равны

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}.$$

Модам  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  отвечают колебания атомов соответственно вдоль осей  $x$  и  $y$ . Нормальные координаты для них можно представить в виде  $(x(i) -$

$x(i^*) (B_{2g})$  и  $y(i) - y(i^*) (B_{3g})$ , где  $i = \text{Ba}, \text{Cu}_2, \text{O}_2, \text{O}_3$  и  $\text{O}_4$ , звездочка указывает на принадлежность атомов нижней половине элементарной ячейки. В случае  $A_g$ -мод атомы колеблются по оси  $z$  (нормальные координаты вида  $z(i) - z(i^*)$ ), однако рассеяние света на них, как следует из тензора КР, разрешено во всех трех параллельных поляризациях:  $xx, yy, zz$ .

### 3. Полносимметричные $A_g$ -колебания

Симметрия полносимметричных колебаний разрешает КР на таких колебаниях в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  в поляризациях  $xx, yy$  и  $zz$ . Из пяти  $A_g$ -мод в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  три относятся к кислородным, одна к Ba и одна к Cu2 (по типу атомов, обладающих максимальной колебательной амплитудой) [11-13]. На рис. 2 приведены спектры КР от монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $\delta \leq$

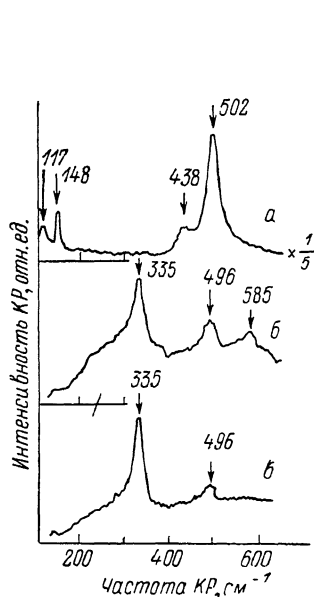


Рис. 2. Спектры КР недвойникованной области монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .  $\delta \approx 0.05$ .  $X(ZZ)X$  (а),  $Z(YY)Z$  (б),  $Z(XX)Z$  (в).

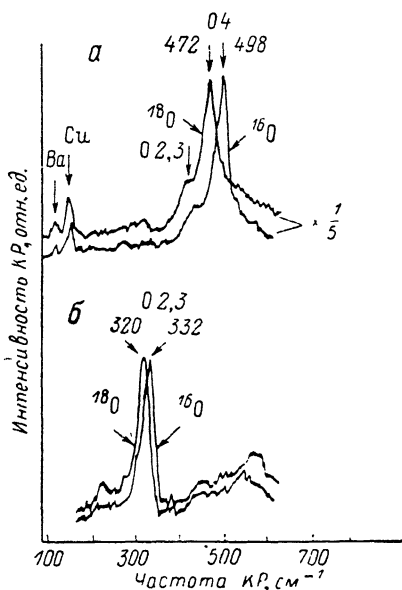


Рис. 3. Спектры КР орторомбических монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с изотопами кислорода  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}$ .  $X(ZZ)X$  (а),  $X(YY)X$  (б).

$\leq 0.05$ , записанные в этих поляризациях из монокристалла при 300 К. Из рис. 2 видно, что всего в поляризациях  $xx, yy$  и  $zz$  можно выделить 7 линий. Поскольку в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  разрешено  $5A_g$ -колебаний, а другие разрешенные в КР колебания (типа  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ ) проявляться не могут, то следует заключить, что часть наблюдаемых мод проявляется в спектре КР благодаря дефектам.

Наиболее интенсивное КР света на фоновых наблюдениях наблюдается в  $zz$ -поляризации, что коррелирует с тем фактом, что во всех  $A_g$ -модах смещение атомов происходит вдоль оси  $z$ . Для того чтобы выяснить, какие из этих мод относятся к кислороду, были проведены измерения спектров КР для кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с изотопами кислорода  $^{18}\text{O}$  [12, 13]. Сравнение спектров КР орторомбических монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  (рис. 3) в  $zz$ -поляризации показывает, что замена  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  приводит к смягчению только двух высокочастотных мод 435 и 498  $\text{cm}^{-1}$ . Величина смягчения составляет примерно 4 %, т. е. несколько меньше ожидаемой, исходя из отношения масс  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}$  ( $\approx 5.5$  %). Такое различие, по всей вероятности, связано с тем, что в исследованных кристаллах замещение  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  было неполным (около 80 %), и, возможно, частично с тем, что в нормальный вектор кислородных мод входят смещения двух атомов. Две

низкочастотные моды 113 и 146  $\text{см}^{-1}$ , остающиеся неизменными в кристаллах с разными изотопами кислорода, мы относим к  $z$ -колебаниям тяжелых атомов Ва и  $\text{Cu}_2$  соответственно. При этом мы принимаем во внимание различия в массах колеблющихся атомов и величины констант связи [19, 27-31].

Кислородные моды отвечают валентным колебаниям связи  $\text{Cu1}-\text{O4}$  и двум деформационным колебаниям вдоль оси  $c$  атомов  $\text{O2}$  и  $\text{O3}$  плоскости  $\text{Cu2}-\text{O2}-\text{O3}$ . Для того чтобы корректно отнести линии 500 и 435  $\text{см}^{-1}$  в  $zz$ -спектре, мы проследили за их поведением в монокристаллах с различным содержанием кислорода и в монокристаллах, подвергнутых гидростатическому сжатию [14]. Гидростатическое сжатие приводит к уменьшению всех длин связей в ячейке, в то время как уменьшение содержания кислорода ведет к неоднородной деформации вдоль оси  $c$  [12]: толщина слоя Ва—Ва возрастает, а толщина слоя  $Y-\text{Ba}$ , внутри которого находится плоскость  $\text{Cu2}-\text{O2}-\text{O3}$ , слегка уменьшается, несмотря на увеличение в целом размера ячейки вдоль оси  $c$  [32]. Поэтому ожидается различное поведение частот колебаний атомов  $\text{O4}$  и атомов слоя  $\text{Cu2}-\text{O2}-\text{O3}$ , а именно: частоты колебаний атомов  $\text{O4}$  должны возрастать как при гидростатическом сжатии, так и при уменьшении в кристалле дефицита кислорода  $\delta$ , в то же время частоты колебаний атомов медно-кислородной плоскости должны увеличиваться при гидростатическом сжатии и смягчаться при уменьшении  $\delta$ .

Из экспериментальных исследований было найдено, что действительно гидростатическое сжатие приводит к увеличению обеих частот кислородных колебаний, в то время как уменьшение дефицита кислорода ведет к возрастанию частоты моды 500  $\text{см}^{-1}$  и уменьшению частоты моды 435  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, на основании сравнения полученных зависимостей частот линий 500 и 435  $\text{см}^{-1}$  от давления и содержания кислорода с происходящими при этом изменениями длин связи [32] следует отнести моду 500  $\text{см}^{-1}$  к валентным колебаниям  $\text{O4}$ , а моду 435  $\text{см}^{-1}$  к одному из двух деформационных колебаний атомов кислорода  $\text{O2}$ ,  $\text{O3}$ . Такая интерпретация согласуется с результатами работ [17-19]. Кроме мод 435 и 500  $\text{см}^{-1}$ , к колебаниям ионов кислорода относятся такие линии 335 и 585  $\text{см}^{-1}$ . Это следует, в частности, из исследований изотопического эффекта в спектрах КР, записанных от плоскости  $ab$ : смягчение мод 335 и 585  $\text{см}^{-1}$  примерно такое же, как у мод 500 и 435  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). Для того чтобы определить, какое из двух колебаний 335 и 585  $\text{см}^{-1}$  может быть связано с деформационным  $A_g$ -колебанием атомов  $\text{O2}$ ,  $\text{O3}$  разрешенным в КР, сравним интенсивности этих линий в поляризациях  $xx$  и  $yy$  и рассмотрим поведение интенсивностей этих линий при изменении дефицита кислорода  $\delta$ .

Из сравнения  $xx$  и  $yy$  спектров монодоменной области кристалла видно, что интенсивности линий 335 и 500  $\text{см}^{-1}$  в этих спектрах различаются не сильно, в то время как линия 585  $\text{см}^{-1}$  наблюдается только в  $yy$ -поляризации, когда электрическое поле направлено вдоль цепочек  $\text{Cu1}-\text{O1}$ . Этот факт позволяет предположить, что линия 585  $\text{см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями связи  $\text{Cu1}-\text{O1}$ . Хотя такие колебания в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  являются нечетными и разрешены только в ИК спектрах, они могут проявиться в спектрах КР в исследованных кристаллах благодаря нарушениям периодичности в цепочках  $\text{Cu1}-\text{O1}$  из-за наличия дефицита кислорода. Отметим, что в исследованиях спектров инфракрасного отражения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [33] линия 585  $\text{см}^{-1}$  также была обнаружена и отнесена к валентным колебаниям  $\text{Cu1}-\text{O1}$ . Поэтому мы провели измерения спектров КР от базисной плоскости для кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различным содержанием кислорода. Эти измерения показали, что интенсивность линии 335  $\text{см}^{-1}$  слабо зависит от величины  $\delta$ , в то время как интенсивность линии 585  $\text{см}^{-1}$  наибольшая в кристаллах с  $\delta \sim 0.3 \div 0.6$  и сильно уменьшается в кристаллах с  $\delta$ , близким к нулю или единице. Таким образом, линия 585  $\text{см}^{-1}$  действительно относится к валентным колебаниям связи  $\text{Cu1}-\text{O1}$  и активизируется в спектрах КР кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с дефицитом  $\text{O1}$  из-за наличия дефектов в цепочках  $\text{Cu1}-\text{O1}$ . Линию

335 см<sup>-1</sup> в *xx* и *yy* спектрах кристаллов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  мы относим к колебаниям кислорода в идеальной решетке YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

Учитывая предложенную выше интерпретацию мод 435 и 500 см<sup>-1</sup>, наблюдаемых в *zz*-поляризации, естественно предположить, что линия 335 см<sup>-1</sup> относится ко второму деформационному A<sub>g</sub>-колебанию двух атомов кислорода в медно-кислородной плоскости. В рамках предлагаемой классификации мод 435 и 335 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям двух атомов кислорода плоскости Cu2—O2—O3 и имеющих одинаковую симметрию, нужно объяснить резкое различие в тензорах КР для этих колебаний. Из рис. 2 видно, что для моды 435 см<sup>-1</sup> выполняется соотношение  $|c| \gg \gg |b| \approx |a|$ , в то время как для моды 335 см<sup>-1</sup>  $|a| \approx |b| \gg c$ . Такое различие можно понять, если учесть две особенности орторомбических монокристаллов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> : очень малое различие между параметрами решетки в базисной плоскости и большое удаление атомов O1, нарушающих тетрагональную симметрию решетки, от медно-кислородных плоскостей с атомами кислорода O2 и O3. Поэтому нормальные колебания атомов O2 и O3 в орторомбических кристаллах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  должны лишь слабо отличаться от соответствующих колебаний в тетрагональных кристаллах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, в которых отсутствует кислород O1. Из теоретико-группового анализа колебаний в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (группа D<sub>4h</sub><sup>1</sup>) следует, что четные колебания атомов O2 и O3, активные в КР, распадаются на две моды разной симметрии [12]. Одна мода преобразуется по полносимметричному представлению A<sub>g</sub>, а другая — по одномерному представлению B<sub>1g</sub>, тен-

зоры КР  $\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  соответственно. Колебание A<sub>1g</sub> соответствует

синфазному колебанию атомов O2 и O3 с равными амплитудами, а колебание B<sub>1g</sub> — антифазному колебанию этих атомов (также с равными амплитудами). При понижении симметрии от D<sub>4h</sub><sup>1</sup> до D<sub>2h</sub><sup>1</sup> представление становится полносимметричным (A<sub>g</sub>), однако при малом отклонении решетки от тетрагональной характер движения атомов изменяется несущественно: разделение колебаний на синфазные и противофазные сохраняется, но появляется небольшое различие в амплитудах колебаний атомов O2 и O3, вызванное взаимодействием цепочечного кислорода O1 и кислорода O3. Таким образом, различие в тензорах КР для двух A<sub>g</sub>-колебаний атомов O2 и O3 в монокристаллах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  является естественным. Синфазному колебанию этих атомов вдоль оси *c* отвечает тензор КР с большой величиной  $\alpha_{zz}$ , а антифазному колебанию — тензор КР с коэффициентами  $\alpha_{ii}$ , близкими к соответствующим коэффициентам тензора КР для колебаний типа B<sub>1g</sub> в группе D<sub>4h</sub><sup>1</sup>, а именно  $\alpha_{xx} \approx -\alpha_{yy}$ ,  $|\alpha_{xx}| \gg \alpha_{zz}$ . В соответствии с этим мы относим моду 435 см<sup>-1</sup>, интенсивную в *zz*-спектре, к синфазным колебаниям O2 и O3, а моду 335 см<sup>-1</sup>, интенсивную в *xx*- и *yy*-спектрах, — к антифазным колебаниям этих атомов. Отсутствие моды 335 см<sup>-1</sup> в *zz*-поляризации объясняется малой величиной  $\alpha_{zz}$ , поскольку рассеяние на антифазных колебаниях в этой поляризации разрешено в кристалле YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  только в меру слабого отклонения его решетки от тетрагональной.

В силу того что шпур тензора КР антифазных колебаний примерно равен нулю, поворот осей *x* и *y* на 45° (в положение *x'* и *y'*) приведет к исчезновению в тензоре КР диагональных компонент и появлению недиагональных

$$\begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & d^* & 0 \\ d^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Поэтому КР света на антифазных колебаниях O2 и O3 должно исчезать в поляризациях *x'x'* и *y'y'* и проявляться в поляризации *x'y'*.

Результаты детальных поляризационных измерений спектров КР орторомбических кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  от плоскости  $ab$  показаны на рис. 4. Измерения были выполнены на специально отожженных в кислороде монокристаллах с очень малым дефицитом кислорода ( $\delta \leq 0.05$ ), не содержащих тетрагональных областей. Для того чтобы исключить влияние монодоменных полос с размером возбуждающего луча (около 3 мкм), заметно меньшим размера монодоменной области ( $\sim 30$  мкм). Из рис. 4 видно, что линия  $335 \text{ см}^{-1}$  действительно демонстрирует черты колебания типа  $B_{1g}$  группы  $D_{4h}^1$ : она видна в поляризациях  $xx$  ( $yy$ ) и  $x'y'$  и отсутствует в поляризациях  $xx'$  ( $y'y'$ ) и  $xy$ , что подтверждает отнесение этой линии к антифазным  $A_g$ -колебаниям атомов кислорода  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$ .

Из рис. 2, где приведены поляризованные спектры КР  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,

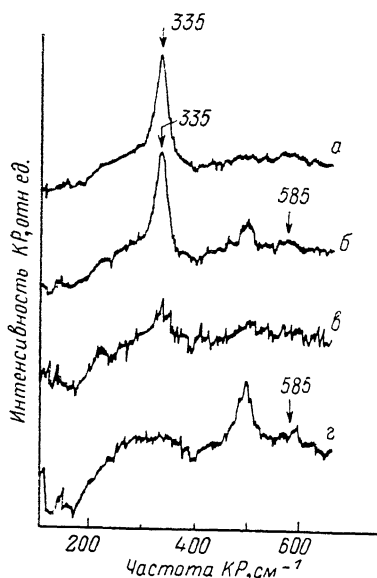


Рис. 4. Спектры КР неэквивалентной области монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \leq 0.1$ ), записанные в различных поляризациях с базисной плоскости.  $x \parallel a$  и  $y \parallel b$ .  $Z(Y'X')\bar{Z}$  (а),  $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$  (б),  $Z(X\bar{Y})\bar{Z}$  (в),  $Z(Y'Y')\bar{Z}$  (г).

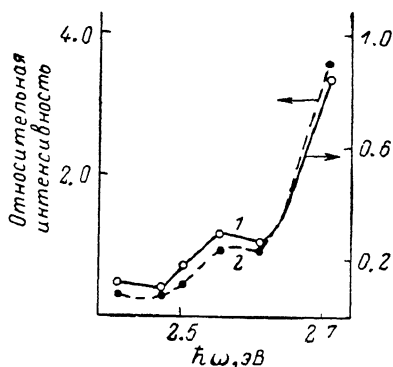


Рис. 5. Резонансная зависимости относительной интенсивности КР мод  $435 \text{ (1)}$  и  $500 \text{ см}^{-1}$  (2).

видно, что в поляризациях  $xx$  и  $yy$  интенсивность линии  $335 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей антифазным колебаниям атомов  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , в несколько раз больше интенсивности линии  $435 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к синфазным колебаниям этих же атомов. Такое различие находит следующее естественное объяснение. Атомы  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  находятся в несимметричном вдоль оси  $c$  электрическом поле. Поэтому при антифазных колебаниях этих атомов происходит перетекание заряда между ними, которое вызывает сильную поляризуемость в плоскости  $ab$ . При синфазных колебаниях атомов  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  вдоль оси  $c$  такое перетекание заряда невозможно, так как атомы  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  находятся в одинаковом потенциале. Вклад в создание дипольного момента в плоскости  $ab$  могут вносить лишь небольшое перетекание зарядов между атомами  $\text{Cu}_2$  и кислорода  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , а также сильная связь синфазных колебаний атомов  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  с валентными колебаниями атомов  $\text{O}_4$ , имеющими близкую частоту.

Наличие связи между синфазными колебаниями  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  и валентными колебаниями  $\text{O}_4$  следует, в частности, из выполненных нами измерений зависимости интенсивности КР-мод  $435$  и  $500 \text{ см}^{-1}$  в  $zz$ -поляризации от частоты возбуждающего света. Возбуждение осуществлялось различными дискретными линиями аргонового лазера, которые перекрывают диапазон энергий между  $2.41$  и  $2.71$  эВ. Для каждой частоты возбуждающего света при тех же экспериментальных условиях регистрировался поляризованный спектр монокристалла  $\text{BaF}_2$ , который является «бесструктурным» рассеивателем, поскольку имеет ширину запрещенной зоны  $\approx 10$  эВ [34].

Нормировка интенсивности осуществлялась по пиковой интенсивности КР-линии  $240\text{ см}^{-1}$  монокристалла  $\text{BaF}_2$ . Экспериментальные зависимости относительной интенсивности рассеяния для полносимметричных фононов от энергии возбуждающих фотонов проведены на рис. 5. Видно, что резонансная зависимость моды  $435\text{ см}^{-1}$  полностью повторяет резонансную зависимость для моды  $500\text{ см}^{-1}$  и заметно отличается от резонансной зависимости для моды  $148\text{ см}^{-1}$ . Одинаковая частотная зависимость КР активности мод  $435$  и  $500\text{ см}^{-1}$  указывает на то, что КР-активность моды синфазных колебаний  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$   $435\text{ см}^{-1}$  в значительной мере обусловлена ее взаимодействием с колебаниями мостикового кислорода  $500\text{ см}^{-1}$  [35].

О сложном характере колебаний  $335$  и  $435\text{ см}^{-1}$  свидетельствует и различие в их поведении при изоморфной замене редкоземельного элемента. Из рис. 6 видно, что с ростом ионного радиуса редкоземельного элемента происходит возрастание частоты валентных колебаний мостикового кислорода (линия  $500\text{ см}^{-1}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), которое хорошо коррелирует с уменьшением длины валентной связи  $\text{Cu1}-\text{O}_4$  [36, 37]. Поведение же частот синфазных и антифазных колебаний атомов  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  вдоль оси  $c$  (рис. 6) различно частоте синфазных колебаний  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , так же как и  $z$ -колебаний  $\text{O}_4$ , увеличивается с ростом ионного радиуса редкоземельного элемента, в то время как частота антифазных колебаний атомов  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  заметно уменьшается. Для объяснения столь различного поведения частот синфазных и антифазных колебаний атомов  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  вдоль одной и той же

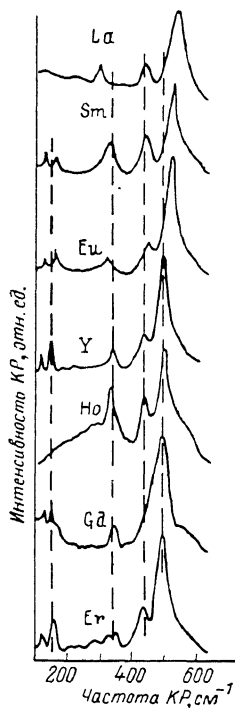


Рис. 6. Спектры КР орторомбических микрокристаллов  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  — редкоземельный элемент).

оси с необходимо учесть связь  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  не только с ближайшими атомами ( $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ba}$  и редкоземельный элемент), но и с атомами второй координационной сферы.

Измеренные энергии  $A_g$ -колебаний и предложенное выше отнесение этих колебаний в целом находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися расчетами как в рамках модели жестких ионов [27, 29, 30], так и в рамках оболочечной модели [21, 28] (см. таблицу). Обращает на себя внимание лишь заметное расхождение для частоты синфазных колебаний атомов  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$ , которое в свете вышеизложенных экспериментальных результатов не является неожиданным. Для получения большего согласия между рассчитанными и экспериментальными значениями частот колебаний следует внести изменения в набор используемых в расчетах параметров, однако ввиду их большого числа вопрос об адекватности выбранного набора, по-видимому, останется открытым.

Анализ интенсивностей КР-линий в поляризованных спектрах монокристаллической области (рис. 2) показывает, что КР в  $xx$ -поляризации в целом интенсивнее, чем в  $yy$ -поляризации. Это различие может быть связано с анизотропией оптических констант базисной плоскости [38]. Различие относительных интенсивностей мод  $500$  и  $335\text{ см}^{-1}$  в спектрах базисной плоскости, по нашему мнению, обусловлено анизотропией КР-поляризуемости этих мод. Так, например, для моды  $500\text{ см}^{-1}$ , порождаемой колебанием связи  $\text{Cu1}-\text{O}_4$ , основной вклад в КР-поляризуемость в базисной плоскости дает связь  $\text{Cu1}-\text{O}_1$ . Поэтому ее интенсивность должна возрастать для  $yy$ -поляризации.

Ион	A <sub>g</sub>		B <sub>2g</sub>		B <sub>3g</sub>		Ссылка
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	
Ba	117	125		86		88	[27]
		116		73		92	[21]
		132		70		94	[28]
		114		48		61	[29]
		126		90		92	[31]
		119		68		79	[30]
Cu <sub>2</sub>	148	193		160		159	
		157		142		137	
		159		160		158	
		142		126		120	
		222		121		123	
		157		136		123	
O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	335	346	575	600	330	339	
		355		429		412	
		347		586		573	
		317		498		234	
		332		647		534	
	499	671	682				
	438	352	330	339	575	599	
		378		356		496	
		373		541		510	
		348		211		492	
352		532		635			
509	289	392					
O <sub>4</sub>	502	496	210	260	303	314	
		508		564		544	
		575		348		462	
		633		268		326	
		502		367		463	
		603		215		283	

В заключение обсуждения полносимметричных мод отметим две особенности, проявляющиеся в поляризованных спектрах. Первая состоит в том, что для наиболее совершенных кристаллов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> с δ → 0 для валентного колебания мостикового кислорода наблюдается различие в частотах, регистрируемых из одной и той же точки в *zz*- и *xx* (*yy*)-поляризациях соответственно (рис. 2). Различие в частотах исчезает с ростом дефицита кислорода при δ ≈ 0.15. Это можно объяснить наличием обедненного кислородом слоя вблизи поверхности и/или существованием внутреннего электрического поля, связанного с приповерхностным слоем пространственного заряда. Второй особенностью является наличие низкочастотного плеча у моды 335 см<sup>-1</sup> в *yy*-поляризации (рис. 2). Такое различие спектров *xx*- и *yy*-поляризаций может быть обусловлено существованием в области ≈ 300 см<sup>-1</sup> ИК-моды, индуцируемой дефектами. В пользу подобного предположения свидетельствуют эксперименты [39], в которых при гидростатическом сжатии наблюдалось расщепление моды 335 см<sup>-1</sup> на две составляющие. Более полное объяснение упомянутых особенностей требует дальнейших экспериментальных исследований.

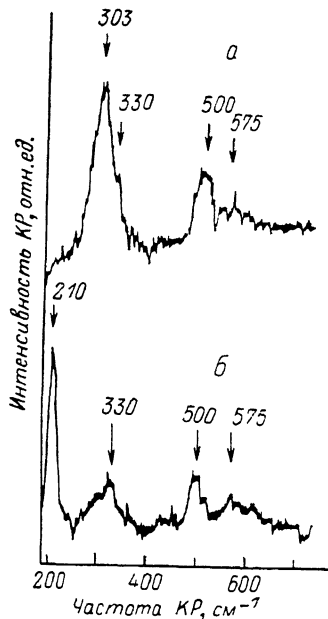
### 3. Неполносимметричные B<sub>2g</sub>- и B<sub>3g</sub>-колебания

Тензоры колебаний с симметрией колебаний

$$B_{2g} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_{3g} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$



разрешают эти колебания соответственно в  $zx$ - и  $zy$ -поляризациях. Из-за микродвойничкования орторомбических монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в спектрах КР обычно присутствует смесь поляризаций  $zx$  и  $zy$ . Поэтому для разделения мод  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  в спектрах КР мы записали спектры от специально выбранных мономодных участков, размер которых составлял 15—30 мкм (лазерный луч фокусировался на кристалле в пятно  $\varnothing$  5 мкм) — рис. 6. Интенсивность КР в поляризациях  $zx$  и  $zy$  оказалась примерно на два порядка слабее, чем в  $zz$ -поляризации. Из рис. 7 видно, что в спектрах, записанных в  $zx$ - и  $zy$ -поляризациях, можно идентифицировать по четыре линии, причем частоты трех из них совпадают в пределах ошибки измерений. Это относительно слабые линии 575, 500 и 330  $cm^{-1}$ . Существенно различаются только частоты наиболее интенсивных линий, расположенных на 210  $cm^{-1}$  в  $zx$ -спектре и 303  $cm^{-1}$  в  $zy$ -спектре.



Предварительно спектры можно проинтерпретировать следующим образом. Прежде всего, по-видимому, в обоих  $zx$ - и  $zy$ -спектрах следует исключить из рассмотрения слабую линию на 500  $cm^{-1}$ , которая имеет то же спектральное положение, что и наиболее интенсивное в КР  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   $A_g$ -колебание  $O_4$  (рис. 2). Наиболее вероятно, что эта линия, интенсивность которой в  $zx$ - и  $zy$ -поляризациях более чем на два порядка меньше, чем в  $zz$ -спектре, возникает из-за утечки поляризации при работе с объективом с большей апертурой.

Остальные линии мы относим к собственным  $zx$ - и  $zy$ -колебаниям решетки.

Рис. 7. Спектры КР ( $B_{2g}$ - и  $B_{3g}$ -компоненты) орторомбического монокристалла  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .  $\delta \leq 0.1$ . X (ZY) X (a), Y (ZX) Y (б).

Совпадение энергий для некоторых из  $B_{2g}$ - и  $B_{3g}$ -мод в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  неудивительно. Действительно, как отмечалось выше, из-за очень малого различия параметров решетки  $a$  и  $b$  частоты колебаний атомов горфированного слоя  $Cu_2-O_2-O_3$  должны быть близкими к наблюдающимся в тетрагональной решетке. Поэтому колебания этих атомов, удаленных от цепочек  $Cu_1-O_1$ , поляризованные вдоль осей  $x$  и  $y$ , должны иметь близкие частоты. Напротив, частоты деформационных колебаний  $O_4$  вдоль осей  $x$  и  $y$  должны заметно различаться, так как ионы  $O_4$  сильно связаны с цепочками  $Cu_1-O_1$  (колебания вдоль цепочек  $Cu_1-O_1$  должны быть жестче, чем в перпендикулярном направлении). Эти качественные выводы находятся в согласии с результатами имеющихся расчетов [21, 27-31]. Из этих же расчетов вытекает, что энергии  $B_{2g}$ - и  $B_{3g}$ -колебаний атомов металлов должны быть меньше энергии  $A_g$ -мод, составляющей  $\sim 150$   $cm^{-1}$ .

С учетом этих выводов все линии, наблюдающиеся в  $zx$ - и  $zy$ -поляризациях, мы относим к колебаниям кислорода. Две пары полос (575 и 330  $cm^{-1}$ ), частоты которых в обоих компонентах спектра очень близки, мы относим к колебаниям кислорода  $O_2$  и  $O_3$ . Два остающихся колебания с сильно различающимися частотами в  $zx$ - и  $zy$ -компонентах (210 и 303  $cm^{-1}$  соответственно) мы относим к деформационным колебаниям  $O_4$ . Из сравнения найденных энергий фононов с рассчитанными (см. таблицу) видно, что измеренные значения удовлетворительно согласуются с результатами, полученными в рамках модели жестких ионов [27, 29, 30]. В расчетах [21-28], выполненных в рамках оболочечной модели, энергии для  $B_{2g}$ - и  $B_{3g}$ -коле-

баний кислорода  $O_4$  оказываются существенно выше: 348 и  $462 \text{ см}^{-1}$  вместо наблюдающихся в спектрах  $210$  и  $303 \text{ см}^{-1}$ . Несмотря на близость моды  $210 \text{ см}^{-1}$  к рассчитанной энергии  $B_{2g}$ -колебаний  $\text{Cu}_2$  ( $\approx 160 \text{ см}^{-1}$ ), отнесение этой линии к колебаниям  $\text{Cu}_2$  неправомерно из-за отсутствия аналогичной линии с примерно такой же частотой в  $zy$ -спектре.

Результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных частот  $B_{2g}$ - и  $B_{3g}$ -мод приведены в таблице.

В заключение суммируем основные результаты исследований комбинационного рассеяния света в орторомбических монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . На основе поляризационных измерений КР света от монокристаллических (недвойникованных) областей кристалла и теоретико-группового анализа симметрии фононных мод зарегистрированы и отнесены все разрешенные в КР-колебания атомов кислорода и полносимметричные колебания атомов металлов. Предложенная классификация фононов в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна подтверждается независимыми измерениями КР-сдвигов при изотопическом замещении  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$ , замене редкоземельного элемента и гидростатическом сжатии. Установлено, что КР в орторомбических монокристаллах имеет резонансный характер. Совпадение резонансных свойств мод  $435$  и  $500 \text{ см}^{-1}$  интерпретируется как существование взаимодействия между этими модами. Исследовано влияние анизотропии в  $ab$ -плоскости. Показано, что из-за нарушения периодичности в КР спектре кристаллов проявляются ИК-активные моды.

#### Список литературы

- [1] Баженов А. В., Горбунов А. В., Классен Н. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Приложение. С. 35—38.
- [2] Krol D. M., Stavola M., Weber W. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 16. P. 8325—8328.
- [3] Chrzanowski J., Cygax S., Irwik J. C., Hardy W. N. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 2. P. 139—143.
- [4] Udagawa M., Ogita N., Fukumoto A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L858—L861.
- [5] Battlogg V., Cava R. C., Jayaraman A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 22. P. 2333—2335.
- [6] Rosen H., Engler J. M., Strand T. C. et al // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 726—729.
- [7] Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Ishii M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1156—L1159.
- [8] Liu R., Merlin M., Cardona M. et al. // Sol. St. Comm. 1987. V. 63. N9. P. 839—884; Thomsen C., Liu R., Bauer M. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. P. 55—58; Cardona M., Genzel L., Liu R. et al. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 5. P. 727—732.
- [9] Macfarlane R. M., Hal Rosen, Seki H. // Sol. St. Comm. 1987. V. 63. N 9. P. 831—834.
- [10] Мисочко О. В., Нерсисян М. Д. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3517—3519.
- [11] Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Тимофеев В. Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. С. 460—464.
- [12] Баженов А. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 3. С. 162—165.
- [13] Kulakovskii V. D., Misocho O. V., Timofeev V. B., Emel'chenko G. A. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 286—287.
- [14] Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Тимофеев В. Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 10. С. 536—538.
- [15] Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Максимов А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 3. С. 162—165.
- [16] Gasparov L. V., Emel'chenko G. A., Kulakovskii V. D. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 3. P. 440—446.
- [17] Александров И. В., Быков А. Б., Гончаров А. Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 4. С. 184—187.
- [18] Morioka Y., Kikuchi M., Syone Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 9. P. L1499—L1501.
- [19] Liu R., Thomsen C., Kress W. et al // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7971—7974.
- [20] Hemley R. J., Mao H. K. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 22. P. 2340—2342.
- [21] Thomsen C., Cardona M., Gegenheimer B. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 16. P. 9860—9863.
- [22] Feile R., Kowalewski J., Asmus W. // Physica C. 1988. V. 152. P. 491—495.
- [23] Hadjiev V. G., Iliev M. N., Vasiliev P. G. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 290—291.

- [24] Cooper S. L., Klein M. V., Pazol B. G. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 10. P. 5920—5923.
- [25] Cooper S. L., Slakey P., Klein M. V. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 3.
- [26] Leary K. J., Loye H.-C., Lettes S. W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1236—1239.
- [27] Stavola M., Krol D. M., Weber W. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 1. P. 850—853.
- [28] Kress W., Schroder U., Prade J. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 290—297.
- [29] Chaplot S. L. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7435—7442.
- [30] Bruesch P., Buhner W. // Z. Phys B. 1988. V. 70. P. 1—11.
- [31] Bates F. L., Eldridge J. E. // Sol. Stat. Comm. 1987. V. 64. N 12. P. 1435—1439.
- [32] Caponi J. J., Chaillot C., Hewat A. W. et al. // Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 1301—1307.
- [33] Burns G., Dacol F. N., Freitas P. P. et al. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 1. P. 471—476.
- [34] Crimdsitch M., Cardona M., Callja J. et al. // J. Raman. Spectroscopy. 1981. V. 10. P. 77—81.
- [35] Рамба Э. И., Шерман Е. Я. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47, № 8. С. 404—406.
- [36] Macfarlane R. M., Rosen H. J., Engler E. M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 284—289.
- [37] Kistenmacher T. J. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 9. P. 981—985.
- [38] Tanaka J., Kamiya K., Shimizu M. et al. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 297—298.
- [39] Syassen K., Hanfland M., Strosaner K. et al. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 264—265.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
30 января 1989 г.  
В окончательной редакции  
5 мая 1989 г.