

01;07

Рассеяние света подрешеткой апекального кислорода в тонком слое YBaCuO кристалла

© В.В. Румянцев, Ю.Г. Пашкевич

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина
e-mail: rummyants@host.dipt.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 27 июня 2003 г.)

Исследованы особенности рассеяния TM -поляризованной световой волны подрешеткой апекального кислорода, обусловленные спецификой дисперсии фонованного n -поляритона, локализованного в сверхтонком YBaCuO слое. Оценено отличие угла рассеяния светового потока от угла отражения для максимума рамановского сдвига частоты. Показано, что вблизи резонансной частоты амплитуда g -осцилляций ионов мостикового кислорода резко возрастает и, следовательно, становится возможным наблюдение дополнительного (к объемному) рассеяния когерентных электромагнитных волн на стоксовой и антистоксовой частотах.

Введение

В связи с потребностью твердотельной электроники в эпитаксиальных нанокристаллических пленках и слоистых структурах с заданными характеристиками растет интерес к изучению сверхтонких высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) объектов, в частности 1:2:3-соединений [1,2]. При этом в исследовании микроскопических механизмов сверхпроводимости для контроля технологических процессов и оценки дефектности структуры таких квазидвумерных кристаллов высокоинформативными являются оптические методы, в том числе использующие комбинационное рассеяние (КР) света и КР на поверхностных поляритонах.

К настоящему времени многократно измерены спектры КР и инфракрасного (ИК) поглощения света соединений типа YBaCuO [3–8], проведен детальный анализ колебательного спектра этих кристаллов. Использование методов колебательной спектроскопии позволило идентифицировать фазовые превращения, изучить механизмы структурных неустойчивостей в объемных образцах [9–11]. В то же время детальное рассмотрение КР спектров реальных кристаллов приводит к задаче о роли границ (внешние поверхности, межфазовые, междоменные границы и т.п.) в рассеянии света. Замечено также, что дефицит кислорода и кристаллическая структура вблизи поверхности и в объеме YBaCuO монокристалла отличаются друг от друга. Последнее затрудняет интерпретацию экспериментов по электронному туннелированию и фотоэмиссии, осложняет выбор методики для определения индекса кислородного дефицита (вследствие малой длины когерентности ξ ВТСП типа YBaCuO экспериментальные данные часто определяются именно приповерхностным слоем d порядка ξ [12]).

Вышесказанное указывает на актуальность задачи о рассеянии света тонким YBaCuO слоем. В данной работе рассмотрены особенности взаимодействия света с подрешеткой апекального кислорода $\text{O}(4)$ в квазидвумерном слое $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ кристалла. Повышенное вни-

мание к изучению рассеяния света на колебаниях мостикового кислорода $\text{O}(4)$ обусловлено тем, что именно с флуктуацией позиций последнего связывают сверхпроводящее спаривание в 1:2:3-соединениях [13].

Известно, что рамановски активной A_g -моды C -колебаний ионов апекального кислорода $\text{O}(4)$ соответствует частота 500 cm^{-1} [3]. Эта мода существенно смягчается при росте дефицита кислорода x [4], а при переходе к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ трансформируется в широкий пик около 480 cm^{-1} [3]. Выше линии 500 cm^{-1} имеются уширенные линии, максимумы которых приходятся на частоты $580 \dots 600$, $630 \dots 650 \text{ cm}^{-1}$ [3,5,6], причем симметрия рамановской моды 580 cm^{-1} тоже A_g . Форма и интенсивность этих полос меняются в зависимости от дефектности кислородной подрешетки. Однако вышеприведенные полосы проявляются и в ИК спектрах, происхождение полосы $580 \dots 600 \text{ cm}^{-1}$ авторы [3] связывают со смешиванием ИК активных мод с КР активными (конкретный механизм этого смешивания не указан). Появление дополнительной полосы авторы [7] связывают с нарушением правил отбора в дефектной структуре и возникновением сверхструктур в результате упорядочения кислородных вакансий. В работе [6] эта полоса приписана валентным колебаниям дефектных (без одного иона кислорода) групп $\text{O}(4)\text{—Cu}(1)\text{—O}(4)$. В [8] дано объяснение зависимости интенсивности пика 500 cm^{-1} и полосы около 590 cm^{-1} („дефектная“ мода) от параметра кислородного дефицита x (исходя из модели двухъямного потенциала иона $\text{O}(4)$, для различных температурных режимов).

1. Модель

Рассмотрим рассеяние света квазидвумерной кристаллической $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ структурой более детально. Поскольку массы Ba , Y , Cu , O относятся как 8.6:5.6:4:1, ограничимся простой моделью, согласно которой тяжелые ионы Ba , Y , Cu образуют жесткий слоистый каркас (каждая ячейка кристалла содержит шесть перпендику-

лярных оси C слоев Y, BaO, CuO₂, CuO_x, CuO₂, BaO), а легкие ионы кислорода колеблются.

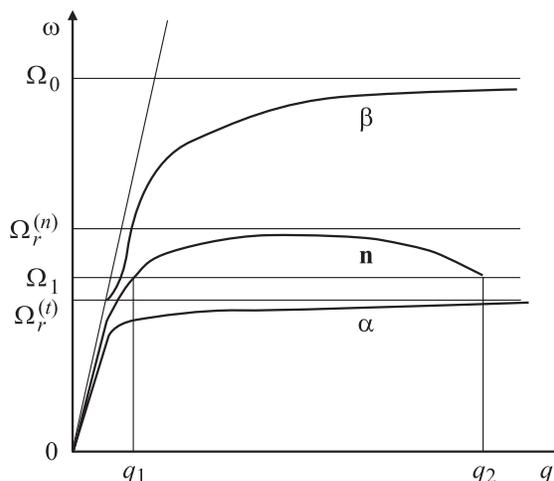
В совершенных кристаллах с центром инверсии (к которым относятся и соединения 1:2:3) рамановски активные фононы соответствуют симметричным смещениям (g -типа) ионов, а ИК активные — антисимметричным смещениям (u -типа). Исследуем роль осциллирующего вдоль оси C мостикового кислорода O(4) в рассеянии света. Симметричные g -смещения Q_g изменяют длину связи группы O(4)—Cu(1)—O(4) и, следовательно, определяют модуляцию поляризуемости \tilde{X} , обуславливают КР света. Антисимметричные u -смещения Q_u ионов O(4) связаны с соответствующими колебаниями взаимодействующего со светом дипольного момента ионов. Благодаря взаимодействию u -фононных и электромагнитных мод в кристалле существуют фононные поляритоны.

Иная ситуация складывается в реальном кристалле, имеющем дефекты (вакансии, поверхности и т.п.), здесь правила отбора по четности не выполняются. Нарушение порядка в кислородной подрешетке приводит к появлению в КР спектрах YBaCuO кристалла особенностей фононных состояний и обуславливает КР активность практически всех фононных мод. В частности, при наличии кислородных вакансий в мостиках O(4)—Cu(1)— v или при расположении групп O(4)—Cu(1)—O(4) вблизи поверхности нормальные колебания ионов O(4) вызывают появление дипольного момента (таким образом, они активны в ИК поглощении), одновременно эти колебания связаны с деформацией химической связи Cu(1)—O(4). Последний факт приводит к рамановскому рассеянию света на дипольно активных колебаниях O(4). Возможно, такие ИК моды квазирамановского типа, ставшие активными вследствие нарушения симметрии кристаллической структуры, проявились, согласно [3], в КР спектрах YBaCuO.

В качестве модельной задачи рассмотрим рассеяние светового потока квазидвумерным YBaCuO слоем в рамках феноменологического подхода [14]. Частота падающего на поверхность кристалла света ω_i имеет порядок характерной электронной частоты 10^{15} s^{-1} , но значительно превышает частоты Ω_u, Ω_g колебаний ионов O(4) и фононных поляритонов Ω . Последнее обстоятельство позволяет описывать модуляцию электронной поляризуемости, определяющей КР на поляритонах, в рамках адиабатического приближения Плачека [15].

2. Результаты и обсуждение

а) В то время как дисперсия поляритонов в массивных образцах достаточно хорошо изучена [16], в пленках, толщина которых d значительно меньше радиуса возбуждения, это явление все еще представляет интерес. В работах [14,17,18] изучалось взаимодействие сверхтонкого кристаллического слоя с электромагнитной волной частоты Ω с волновым вектором \mathbf{q} ($d \ll 2\pi/q$) в плоскости пленки. Использовано континуальное при-



Законы дисперсии локализованных в квазидвумерном кристаллическом слое электромагнитных α -, β - и n -мод.

ближение для описания наводимой полем поляризации квазидвумерного слоя. Уравнения Максвелла с источниками на поверхности в этом случае удобно записать в (ω, \mathbf{z}, z) -представлении. Последнее позволило исключить нормальные к пленке компоненты поля, выразив их через планарные. В результате получены две линейно независимые системы уравнений, описывающие s - и p -моды. Из условия разрешимости этих уравнений для самосогласованного описания системы монослой + поле, дополненных соответствующими материальными уравнениями с модельной функцией отклика, следуют законы дисперсии локализованных в таком слое одной нормальной n -моды и двух планарных: β -моды ($\beta = \mathbf{q}/q$) и α -моды ($\alpha = \mathbf{n} \times \beta$) (см. рисунок).

б) Пусть нормаль \mathbf{n} YBaCuO слоя ориентирована вдоль оси C . Падающая под углом Θ_i на поверхность слоя TM -поляризованная световая волна с частотой ω_i (в ИК области спектра, вдали от магнитодипольных переходов) и волновым вектором \mathbf{k}_i рассеивается под углом Θ_s на колебаниях дипольных моментов ионов O(4) с генерацией локализованных в слое нормальных поляритонов $\Omega_n(\mathbf{q})$ (далее индексы i и s обозначают соответственно падающую и рассеянную электромагнитную волну). На языке квазичастиц элементарный КР процесс сводится либо к реакции распада возбуждающего фотона (ω_i, \mathbf{k}_i) на другой фотон (ω_s, \mathbf{k}_s) и фононный поляритон (Ω_n, \mathbf{q}) в случае стоксова процесса, либо к рождению фотона (ω_s, \mathbf{k}_s) в результате столкновения фотона (ω_i, \mathbf{k}_i) и поляритона (Ω_n, \mathbf{q}) для антистоксова процесса. Соответствующие этим процессам законы сохранения энергии и импульса имеют вид

$$\omega_s(\mathbf{k}_s) = \omega_i(\mathbf{k}_i) \pm \Omega_n(\mathbf{q}), \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}. \quad (1)$$

В рамках приближения [14,18] для рассматриваемой области ИК области спектра закон дисперсии фононных n -поляритонов выражается уравнением

$$\sqrt{q^2 - \Omega^2/c^2} = 2\pi q^2 X_n(\Omega). \quad (2)$$

Для конкретизации модели поляризуемость слоя выберем в однорезонансном приближении

$$X_n(\Omega) = X(\infty)(\Omega_0^2 - \Omega^2)/(\Omega_r^2 - \Omega^2). \quad (3)$$

Здесь Ω_r — резонансная частота, $\Omega_0 = \Omega_r \times \sqrt{X(0)/X(\infty)}$ — частота прозрачности слоя. Анализ уравнений (2) и (3) показывает, что дисперсионная кривая немонотонна, она берет начало в точке $(0,0)$ (q, Ω)-плоскости, затем функция $\Omega(q)$ растет и, не достигая линии $\Omega = \Omega_r$, падает (в пределе до нуля в области больших q). Максимум частоты Ω_m п-поляритона незначительно отличается от Ω_r на величину порядка $(\Omega_r d/c)^2$. Следовательно,

$$X(\Omega_m) = \sqrt{2} q_m / 2\pi, \quad (4)$$

где волновой вектор $q_m \approx \sqrt{2} \Omega_r / c$. Описанное поведение дисперсионной кривой показывает, что некоторой частоте Ω_1 вблизи характеристической частоты поляризуемости пленки $\Omega_r^{(n)}$ соответствуют две волны с разными волновыми векторами $q_1 \neq q_2$. Отличие полученной дополнительной волны от „добавочных световых волн“ Пекара [19] в том, что последние обусловлены нелокальностью связи между поляризацией и полем, а первые связаны со спецификой формы макрополя в квазидвумерной задаче [20]. Таким образом рамановский сдвиг частоты $\Omega(\Theta) = \omega_s - \omega_i$ резко уменьшается как при уменьшении угла рассеяния Θ_s от значения $\Theta_s = \Theta_i$, так и при его увеличении от того же значения.

Исследуем максимальный рамановский сдвиг для Ω вблизи Ω_r (соответственно $q \rightarrow q_m$), приняв во внимание, что дифференциальная характеристика рассеяния света достигает максимального значения при $\Omega \rightarrow \Omega_r$ [21], и взяв в расчет закон сохранения планарной компоненты волнового вектора,

$$k_i \sin \Theta_i - k_s \sin \Theta_s = \pm q. \quad (5)$$

Последнее равенство легко трансформируется в следующее соотношение: $\omega_i \sin \Theta_i - \omega_s \sin \Theta_s = \sqrt{2} \Omega_r$. Обозначим величину различия между углом рассеяния света и углом отражения $\Delta\Theta$ ($\Theta_s = \Theta_i \pm \Delta\Theta$). Учитывая, что $\Omega \ll \omega_i, \omega_s$, так же как и $\Delta\Theta \ll \Theta_i, \Theta_s$, получим равенство

$$(\Delta\Theta)^2 + 2\Delta\Theta \operatorname{ctg} \Theta_i \approx 2\sqrt{2} \frac{\Omega_r}{\omega_i \sin \Theta_i}. \quad (6)$$

Решением уравнения (6) является следующее выражение

$$\Delta\Theta = \pm \frac{\sqrt{2}\Omega_r}{\omega_i \cos \Theta_i}.$$

Следовательно, для частоты $\omega_i = 1.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ падающего под углом $\pi/3$ на поверхность рассматриваемого кристаллического слоя светового пучка, рассеянного на колебаниях решетки частоты $\Omega_r = 500 \text{ см}^{-1}$, получим численное значение величины отличия (угла рассеяния от угла отражения) $\Delta\Theta \approx \pm 0.75^\circ$.

в) Выше было замечено, что в случае искажения кристаллических YBaCuO решеток (из-за наличия вакансий, поверхностей и пр.) теряют смысл симметричные и антисимметричные комбинации координат смещений ионов O(4). Оба нормальных колебания как растягивают связь Cu(1)–O(4), так и создают дипольный момент. Доля g - и u -компонент в новых нормальных модах $Q_{\bar{g}}$ и $Q_{\bar{u}}$ существенно зависит от соотношения $\alpha = (\Delta\Omega)^2 / (\Omega_g^2 - \Omega_u^2)$

$$Q_{\bar{u}} = Q_u - \alpha Q_g, \quad Q_{\bar{g}} = Q_g + \alpha Q_u, \quad (7)$$

а соответствующие частоты имеют вид

$$\Omega_{\bar{u}}^2 = \Omega_u^2 - (\Delta\Omega)^2/2, \quad \Omega_{\bar{g}}^2 = \Omega_g^2 - (\Delta\Omega)^2/2. \quad (8)$$

Здесь $\Delta\Omega$ — поправка к частоте колебаний O(4), вызванная искажением симметрии решетки. Согласно данным эксперимента [5], эта величина составляет около 1% от Ω_u, Ω_g .

В рамках модели ангармонического осциллятора динамические уравнения колебаний ионов O(4) вдоль оси C имеют вид

$$\ddot{Q}_{\bar{u}} + \Gamma_1 \dot{Q}_{\bar{u}} + Q_{\bar{u}}^2 Q_{\bar{u}} = (2e/m)E - (2\mu/m)Q_{\bar{g}} Q_{\bar{u}},$$

$$\ddot{Q}_{\bar{g}} + \Gamma_2 \dot{Q}_{\bar{g}} + Q_{\bar{g}}^2 Q_{\bar{g}} = -(\mu/m)Q_{\bar{u}}^2, \quad (9)$$

e, m — соответственно заряд и масса ионов O(4), μ — параметр связи g - и u -мод. Пусть коэффициент $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$, а электрическое поле, сопровождающее фононный поляритон, есть бигармоническая волна $E = E_1 \exp(-i\Omega_1 t) + E_2 \exp(-i\Omega_2 t) + \text{к.с.}$ (к.с. — комплексно-сопряженное слагаемое). В этом случае с точностью до слагаемых, квадратичных по полю, получаем следующее установившееся решение системы уравнений (9):

$$Q_{\bar{u}(\bar{g})} = Q_{\bar{u}(\bar{g})}^{(1)} + Q_{\bar{u}(\bar{g})}^{(2)}, \quad (10)$$

где

$$Q_{\bar{u}}^{(1)} = (2e/m)E_l \exp(-i\Omega_l t) / (\Omega_{\bar{u}}^2 - \Omega_l^2 - i\Omega_l \Gamma) + \text{к.с.} \\ (l = 1, 2), \quad (11a)$$

$$Q_{\bar{u}}^{(2)} = 0, \quad Q_{\bar{g}}^{(1)} = 0, \quad (11b)$$

$$Q_{\bar{g}}^{(2)}(\Omega_1 \pm \Omega_2) = -(2\mu/m) \\ \times (2e/m)^2 E_1 E_2 / [(\Omega_{\bar{u}}^2 - \Omega_1^2 - i\Omega_1 \Gamma)(\Omega_{\bar{u}}^2 - \Omega_2^2 \pm i\Omega_2 \Gamma)] \\ \times \exp[-i(\Omega_1 \pm \Omega_2)t] / [\Omega_{\bar{g}}^2 - (\Omega_1 \pm \Omega_2)^2 - i(\Omega_1 \pm \Omega_2)\Gamma] \\ + \text{к.с.} \quad (11c)$$

Смещение ионов O(4), формирующее поверхностную плотность дипольного момента и, следовательно, генерирующее на стоксовой и антистоксовой частотах поле рассеяния, равны

$$Q_u = Q_{\bar{u}}^{(1)} + \alpha Q_{\bar{g}}^{(2)}. \quad (12)$$

Таким образом, поскольку интенсивность светового потока пропорциональна $|Q_u|^2$ (это следует из работы [17]), формулы (11) позволяют сделать оценки интенсивности проявления особенностей КР спектров сверхтонких YBaCuO кристаллов. Наблюдение рассеяния когерентных электромагнитных волн на стоксовой и антистоксовой частотах становится возможным в окрестности резонансной частоты.

Заключение

Особенности рассмотренного в работе рассеяния света на колебаниях апикального кислорода O(4) вытекают из специфики закона дисперсии (допускающего существование дополнительной волны) фононного *n*-поляритона, локализованного в тонком слое 1:2:3-соединения. Выбранная модель не учитывает смешивание в полносимметричных модах колебаний ионов кислорода, принадлежащих CuO₂ плоскости и мостику O(4)–Cu(1)–O(4), как сделано в работе [22], или смешивание колебаний комплекса CuO_x-плоскость–O(4)–Cu(1)–O(4)-мостик [23]. Тем не менее предложенный пример (рассеяние *p*-поляризованного светового потока, генерирующего *n*-поляритоны) позволяет проанализировать следствия смешивания *u*- и *g*-фононных мод.

Отметим, что изложенная методика применима и при изучении рассеяния *s*-поляризованной электромагнитной волны, генерирующей α -компоненту поверхностной поляризации ([14]) и, следовательно, представляет интерес при исследовании КР на колебаниях O(1)–Cu(1)–O(1)-цепочек (расположенных вдоль *B*-оси YBaCuO кристалла, в этом случае $\alpha \parallel B$).

Список литературы

- [1] Schweitzer D., Bollmeier T., Stritzker B. et al. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 280. N 1–2. P. 147–151.
- [2] Nam J., Hughes R.A., Dabkowski A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. N 21. P. 3728–3730.
- [3] Cardona M., Genzel L., Liu R. et al. // Solid St. Commun. 1987. Vol. 64. N 5. P. 727–732.
- [4] Tomsen C., Liu R., Bauer M. et al. // Solid St. Commun. 1988. Vol. 65. N 1. P. 55–58.
- [5] Евсеев В.А., Коноплева Р.Ф. Препринт ЛИЯФ. Л., 1990. № 1585. 24 с.
- [6] Белоусов М.В., Давыдов В.Ю., Карманенко С.Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. Вып. 5. С. 285–287.
- [7] Поносов Ю.С., Болотин Г.А., Гурин О.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. Вып. 7. С. 380–383.
- [8] Gasparov L.V., Kulakovskii V.D., Timofeev V.B., Sherman E.Ya. // J. Superconductivity. 1995. Vol. 8. N 1. P. 27–30.
- [9] Шапиро И.В., Шабанов В.Ф., Втюрин А.Н. Препринт ИФ им. Л.В. Кириенко СО РАН. Красноярск, 1988. № 534-Ф. 19 с.
- [10] Кулаковский В.Д., Мисочко О.В., Тимофеев В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Вып. 11. С. 460–462.
- [11] Кузнецова Е.И., Крипичина Т.П., Сударева С.В. и др. // ФММ. 1996. Т. 81. Вып. 4. С. 113–121.
- [12] Гинзберг Д.М. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинзберга. М.: Мир, 1990. С. 8–38.
- [13] Ranninger J. // Z. Phys. 1991. Vol. B84. P. 168.
- [14] Румянцев В.В., Шуныков В.Т. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 6. С. 1342–1345.
- [15] Giordmaine J.A., Kaiser W. // Phys. Rev. 1966. Vol. 144. N 2. P. 676–688.
- [16] Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М.: Мир, 1987. 616 с.
- [17] Румянцев В.В. // УФЖ. 1995. Т. 40. № 7. С. 745–747.
- [18] Rumyantsev V.V., Shtaerman E.Ya., Gumenik K.V. // NANO-7/ECOSS-21 Conf. Malmo, 2002.
- [19] Пекар С.И. // Открытия. Изобретения. 1987. Т. 32. С. 3.
- [20] Rumyantsev V.V., Shunyakov V.T. // Physica. 1992. Vol. B176. N 1–2. P. 156–158.
- [21] Rumyantsev V.V., Yampolskii S.V. // Spectroscopy of Superconducting Materials / Ed. E. Faulques. Washington: ACS, 1999. P. 131–138.
- [22] Рауба Э.И., Шерман Е.Я. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 3. С. 60–67.
- [23] Mustre de Leon J., Conradson S.D., Batistic I. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. N 13. P. 1675–1678.