

АНИЗОТРОПИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА, ИЗМЕРЕННЫХ В ПЛОСКОСТИ xy , В НЕДВОЙНИКОВАННОМ МОНОКРИСТАЛЛЕ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

О. В. Мисочко*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 2001 г.

Исследована температурная зависимость анизотропии спектров фононного и электронного комбинационного рассеяния света, измеренных в плоскости xy , в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Показано, что полносимметричные фононы, порождаемые смещениями ионов CuO_2 -плоскости (моды 150, 340 и 435 см^{-1}), имеют знак параметра орторомбичности $\gamma = (I_{yy} - I_{xx}) / (I_{yy} + I_{xx})$, противоположный знаку для фононов, порождаемых смещениями внеплоскостных ионов бария и мостикового кислорода (моды 120 и 500 см^{-1}). В сверхпроводящем состоянии величина параметра орторомбичности γ уменьшается в области малых частот, однако при этом ренормализация частоты моды 340 см^{-1} , измеряемая из xx - и yy -спектров, совпадает с точностью до экспериментальной ошибки.

PACS: 73.61.-r, 74.72.Bk

1. ВВЕДЕНИЕ

Понимание того, каким образом сверхпроводимость модифицирует спектр комбинационного рассеяния света, было достигнуто Абрикосовым и Фальковским в их основополагающей работе [1]. Авторы [1] показали, что в сверхпроводящем состоянии возникает новый канал рассеяния, связанный с разрушением куперовских пар. В результате этого в спектре электронного комбинационного рассеяния возникает пик на частоте $\Omega = 2\Delta$, а рассеяние на частотах $\Omega < 2\Delta$ отсутствует для сверхпроводника с изотропной щелью s -типа, даже если такое рассеяние существовало в нормальном состоянии. После открытия высокотемпературной сверхпроводимости комбинационное рассеяние света оказалось одной из методик, позволяющей получать информацию о таких фундаментальных параметрах, как величина и симметрия сверхпроводящей щели, энергия и затухание низкоэнергетичных электронных возбуждений в различных областях ферми-поверхности, а также о величине электрон-фононного взаимодействия [2]. Типичный спектр комбинационного рассеяния высокотемпературного сверхпроводника

(ВТСП) состоит из достаточно интенсивного электронного бесструктурного континуума, на котором расположены относительно узкие фононные линии. Следует отметить, что этот электронный континуум в нормальном состоянии простирается до частот, превышающих 1 эВ [3], и не имеет пика на частотах $v_F q$ (v_F — скорость на уровне Ферми, переданный импульс $q \approx 1/\delta$, где δ — оптическая глубина проникновения). При переходе в сверхпроводящее состояние электронный континуум в своей низкочастотной части демонстрирует поляризационно-зависимое перераспределение и по позиции пиков электронного комбинационного рассеяния, связываемых с разрушением куперовских пар, можно сделать выводы не только о величине сверхпроводящей щели, но и о ее анизотропии и в ряде случаев о преимущественной симметрии [1, 2]. Следует, однако, отметить, что относительные изменения интенсивности электронного континуума невелики, что затрудняет точное определение позиций пиков. В некоторых ВТСП дополнительную информацию о величине сверхпроводящей щели можно также получить из эффекта ренормализации фонона, связанного с антифазными смещениями ионов кислорода купратной плоскости [4]. Однако следует отметить, что большая вели-

*E-mail: misochko@issp.ac.ru

чина электрон-фононного взаимодействия, обусловленная гофрировкой CuO_2 -плоскостей и асимметрией кристаллического поля [5], хотя и частично ответственна за смягчение этой фононной моды в сверхпроводящем состоянии, не указывает на то, что данный фонон играет существенную роль в формировании сверхпроводящего состояния [6].

Хотя реальная симметрия ВТСП-кристаллов, как правило, ниже тетрагональной, для упрощения удобно использовать группы более высокой симметрии, что позволяет описать разные классы ВТСП единым образом, а также использовать то обстоятельство, что в большинстве теоретических моделей тетрагональная симметрия является доминирующей. Это упрощение оправдывается тем, что сверхпроводимость реализуется в купратных CuO_2 -слоях с квадратной решеткой и отклонение от тетрагональности является кристаллографически малым. В приложении к электронному комбинационному рассеянию это тетрагональное приближение подтверждается тем, что большинство ВТСП-кристаллов различных классов при сходной степени допирования демонстрирует поразительное сходство спектров комбинационного рассеяния, когда последние регистрируются в системе координат, связанной с направлениями CuO -связей купратной плоскости. Так, для оптимально допированных ВТСП величина $2\Delta/T_c$, определяемая из полносимметричных A_{1g} -спектров и/или недиагональных B_{2g} -спектров, всегда несколько меньше (порядка 30%), чем аналогичное отношение, измеряемое из спектров B_{1g} -симметрии [2]. Возбуждения в случае B_{1g} -симметрии измеряются в $x'y'$ -поляризации, в которой преимущественно зондируются части ферми-поверхности вдоль принципиальных осей [2] (здесь и в дальнейшем используются сокращенные обозначения Порто $\alpha\alpha$ для различных поляризаций рассеяния, в которых первый символ определяет поляризацию возбуждающего света, а второй — рассеянного света. Волновой вектор фотонов всегда направлен вдоль оси z для спектров, получаемых с плоскости xy). В спектрах B_{2g} -симметрии, которые измеряются в xy -поляризации, наибольший вклад дают области ферми-поверхности вдоль диагоналей зоны Бриллюэна. В поляризованных спектрах, $e_i \parallel e_s$, измеряется полносимметричная компонента, всегда имеющая примесь, соответствующую B -представлениям, которая зависит от ориентации электрического вектора в базисной плоскости [2]. Из этого следует, что сверхпроводящая щель CuO_2 -плоскости анизотропна и достигает максимальных значений для на-

правлений обратного пространства, совпадающих с направлениями CuO -связей купратной плоскости. Более того, электронное комбинационное рассеяние для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях следует правилам отбора тетрагональной группы [7], подтверждая, что основной вклад в рассеяние дают электронные состояния тетрагональной CuO_2 -плоскости. В то же время ряд активных фононов спектра комбинационного рассеяния этого кристалла имеет явно выраженную анизотропию, связанную с одномерной модуляцией в BiO -плоскостях [7]. Можно ожидать, что для кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, в которых существуют одномерные цепочки, являющиеся токовыми каналами для носителей, ситуация может быть отличной. Орторомбичность фононных спектров $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ была зарегистрирована ранее [8], однако детальный анализ анизотропии фононных и электронных спектров комбинационного рассеяния отсутствует. Следует особо отметить сообщение о xy -анизотропии смягчения моды 340 см^{-1} , из которого был сделан вывод о значительной анизотропии сверхпроводящей щели для x - и y -направлений [9]. Однако критический анализ упомянутой выше работы показал, что анизотропия смягчения является результатом некорректной обработки экспериментальных данных, а вывод о большом различии ($> 20\%$) величины сверхпроводящей щели для k_x - и k_y -направлений в k -пространстве, скорее всего, не соответствует действительности [10].

В данной работе детально исследовано проявление орторомбичности (неэквивалентности кристаллографических x - и y -направлений) монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в спектрах комбинационного рассеяния. Особое внимание уделено разделению фононной и электронной компонент рассеяния и температурной зависимости параметра орторомбичности, извлекаемого из сравнения спектров комбинационного рассеяния различных поляризаций.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались для недвойникованной ab -плоскости монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в геометрии обратного рассеяния для области температур от 10 К до комнатной. Направление кислородных цепочек выбрано вдоль b , а декартова система координат $x \parallel a$, $y \parallel b$ и $z \parallel c$. Кристалл перед помещением в криостат был ориентирован по лауэграмме. Согласно магнит-

ным измерениям образец имел температуру сверхпроводящего перехода $T_c = 92$ К, что свидетельствует о допировании близком к оптимальному. Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием тройного спектрометра, оснащенного многоканальным детектором. Возбуждение спектров осуществлялось одной из линий Ag^+ -лазера ($\lambda = 488$ нм), и во избежание перегрева образца, расположенного в криостате, плотность мощности не превышала 10 Вт/см². Место возбуждения (характерный размер лазерного пятна составляет примерно 100 мкм) контролировалось с помощью микроскопической приставки, позволяющей возбуждать в различных измерениях одну и ту же недвойникованную область кристалла с точностью около 10 мкм. Более того, все спектры регистрировались при одной и той же ориентации электрического вектора \mathbf{E} рассеянного света (под углом 45° к входным щелям спектрометра), что осуществлялось при помощи поляризационной приставки и позволяло избежать дополнительной нормировки, обусловленной поляризационной зависимостью спектрометра.

В кристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, обладающих орторомбической D_{2h} -симметрией, в спектре комбинационного рассеяния имеется 15 активных фононов, десять из которых имеют симметрию ниже симметрии кристаллической решетки. Орторомбичность кристаллов наиболее явно проявляется в случае недиагональных фононов, приводя к различию частот мод B_{2g} - и B_{3g} -симметрии, причем снятие тетрагонального вырождения наиболее выражено для фононных мод внеплоскостных ионов, а для недиагональных мод мостикового кислорода достигает 100 см⁻¹ [8]. Пять полносимметричных фононов детектируются в поляризованных спектрах комбинационного рассеяния с частотами $120, 150, 340, 435$ и 500 см⁻¹. Эти фононы порождаются смещениями вдоль оси с металлических (Ba и Cu2) и кислородных (O2, O3, и O4) ионов [8]. Среди полносимметричных фононов мода 340 см⁻¹, порождаемая антифазными смещениями ионов кислорода из CuO_2 -плоскости, имеет особые трансформационные свойства и детектируется не только в поляризованных xx -, yy - и $x'x'$ - спектрах, но и в деполяризованном $x'y'$ -спектре. Это показывает, что тензор

$$\begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}$$

данной моды имеет вид $a \approx -b$ и $c \approx 0$, практически

совпадая с тетрагональным B_{1g} -тензором

$$\begin{pmatrix} b & & \\ & -b & \\ & & \end{pmatrix}.$$

В отличие от синфазных смещений тех же самых ионов кислорода (мода 435 см⁻¹) антифазные смещения не смешиваются со смещениями мостикового кислорода O4 [5], а активность этой моды проистекает из нарушенной симметрии одиночной CuO_2 -плоскости, вызываемой асимметрией химических связей и кристаллического окружения, и обеспечивается перетеканием заряда между ионами кислорода CuO_2 -плоскости [5, 11].

На рис. 1 приведены спектры, полученные в различных поляризациях при возбуждении ab -плоскости недвойникованного монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Спектр электронного комбинационного рассеяния наиболее убедительно свидетельствует об орторомбичности кристалла — он значительно более интенсивен для случая, когда электрический вектор \mathbf{E} параллелен цепочкам, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Орторомбичность кристалла также проявляется и для фононного рассеяния, поскольку относительные интенсивности фононных мод различны для спектров xx - и yy -поляризаций. Следует особо отметить, что мода 340 см⁻¹ появляется в спектре $x'x'$ -поляризации с достаточно большой интенсивностью, что свидетельствует о ее смешанной симметрии ($A_{1g} + B_{1g}$) при использовании базиса тетрагональной группы D_{4h} . При чистой тетрагональной B_{1g} -симметрии вследствие равенства (по абсолютной величине) матричных элементов мода не может появиться в спектре $x'x'$ -поляризации, поскольку след B_{1g} -тензора равен нулю. Отклонением от тетрагональной симметрии для данной фононной моды также является различие интенсивности моды в спектрах xx - и yy -поляризаций. Для того чтобы оценить орторомбичность кристалла из спектров комбинационного рассеяния, можно выделить орторомбичный вклад, вычитая спектр xx -поляризации из спектра yy -поляризации и нормируя эту разность на сумму упомянутых выше спектров: $\gamma = (I_{yy} - I_{xx}) / (I_{yy} + I_{xx})$. Этот параметр орторомбичности приведен на рис. 2 для двух различных температур. Видно, что во всем диапазоне исследованных частот основной вклад в параметр орторомбичности дает электронная компонента рассеяния, а внеплоскостные фононы увеличивают параметр орторомбичности. Примечательно, что параметр орторомбичности, определяемый разностью

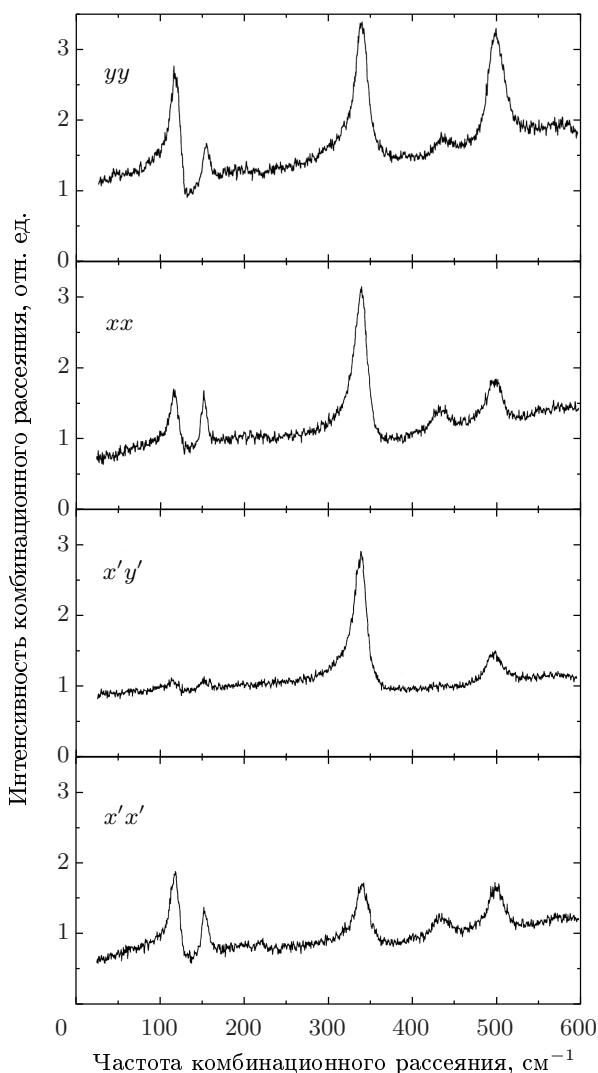


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния различных поляризаций, полученные при $T = 245$ К для монокристалла $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при возбуждении базисной ab -плоскости

стью диагональных элементов полносимметричного тензора

$$\begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix},$$

имеет различные знаки для фононных мод, порождаемых смещениями ионов CuO_2 -плоскости, и для мод, в которых доминируют смещения ионов, расположенных вне купратной плоскости. Это очевидно при сравнении мод 150, 340 и 435 см⁻¹, порождаемых смещениями ионов CuO_2 -плоскости, с модами 120 и 500 см⁻¹, в которых доминируют смещения внеплоскостных ионов. В первом случае $b > a$, а во

втором случае $b < a$, что приводит к пику (провалу) параметра орторомбичности в области данных фононных частот. Отметим, что наши спектры не нормированы на глубину проникновения света, однако отсутствие подобной нормировки не может повлиять на результат, поскольку оптическая глубина проникновения для поляризации yy ($E \parallel y$) меньше, чем для поляризации xx ($E \parallel x$). Последнее означает, что отношение матричных элементов b/a больше, чем отношение соответствующих интенсивностей, и для поперечного сечения рассеяния параметр орторомбичности будет еще больше при сохранении своего знака. Интересно, что возбуждение фононов CuO_2 -плоскости ведет к уменьшению параметра орторомбичности, приближая последний в области данных фононных частот к нулю. Это наиболее очевидно для мод 150 и 340 см⁻¹. Для моды 435 см⁻¹ этот эффект менее выражен, что, скорее всего, обусловлено смешиванием смещений плоскостных и мостикового кислорода в данной моде [11]. Поскольку орторомбичность моды B_a (так же, как и моды мостикового кислорода) обусловлена наличием CuO -цепочек и вызвана дополнительными электронными переходами в цепочечном комплексе $O4-Cu1-O1$, разрешенными только для поляризации $E \parallel y$, то, исходя из резонансной зависимости рассеяния, следует ожидать, что параметр орторомбичности будет уменьшаться при увеличении длины волны возбуждающего света [12]. В случае мод 435, 340 и 150 см⁻¹ наличие кислородных цепочек приводит к неравномерной гофрировке CuO_2 -плоскости (ионы кислорода $O2$ и $O3$ смещены вдоль оси c относительно иона Cu на различные расстояния), что, по-видимому, и является причиной анизотропии фононного отклика для различных полносимметричных поляризаций.

В сверхпроводящем состоянии параметр орторомбичности испытывает наибольшие изменения в области низких частот. Переход в сверхпроводящее состояние делает кристалл «более тетрагональным», т. е. параметр орторомбичности уменьшается. Это происходит за счет более сильного подавления электронного рассеяния и индуцированной сверхпроводимостью роста интенсивности фононов для yy -поляризации, хотя последний эффект и ослаблен в случае использованной в данных измерениях лазерной длины волны [13]. В то же время в пределах экспериментальной ошибки не наблюдается xu -анизотропия смягчения для моды 340 см⁻¹, см. рис. 3. При подгонке формы линии фонона использовалась стандартная формула Фано, а частота и затухание не фиксировались для различных поля-

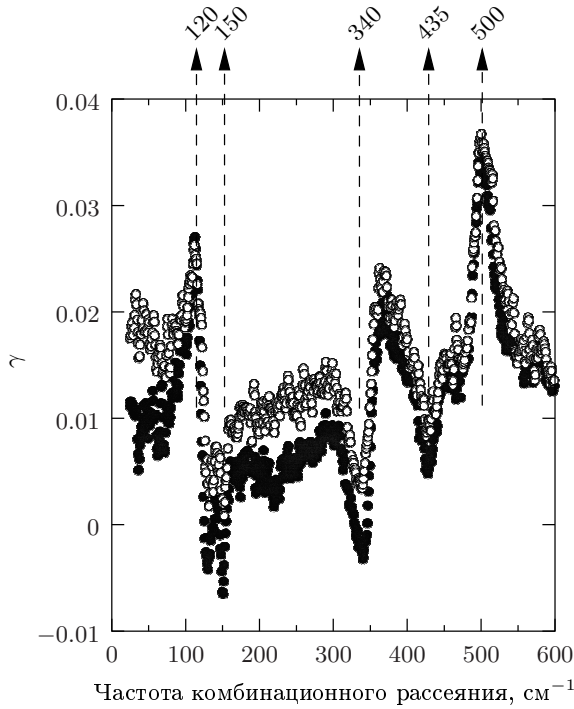


Рис. 2. Частотная зависимость параметра орторомбичности γ для двух различных температур: \circ — $T = 295$ К, \bullet — $T = 10$ К

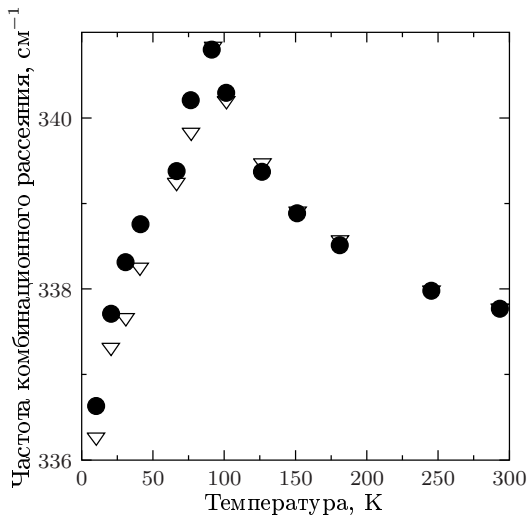


Рис. 3. Температурная зависимость частоты моды 340 см^{-1} , полученная из xx -спектров (∇) и yy -спектров (\bullet)

ризации. Даже при этих условиях разница в частоте для xx - и yy -поляризации не превышала экспериментальной ошибки (см. рис. 3) и совпадала с частотой, получаемой из спектров $x'x'$ -поляризации

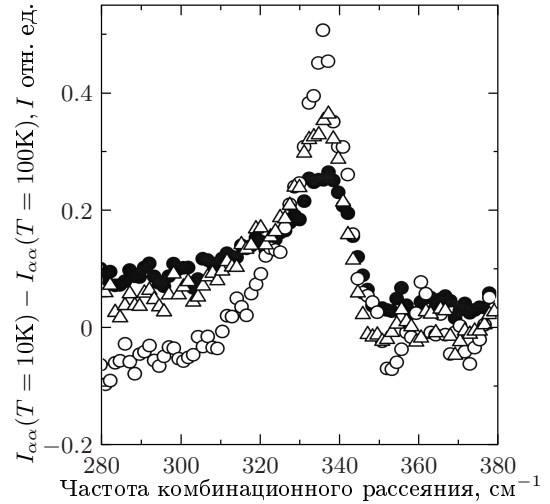


Рис. 4. Электронная полносимметричная компонента рассеяния, индуцированная сверхпроводимостью и полученная из xx -спектров (\bullet), yy -спектров (\circ) и $x'x'$ -спектров (Δ)

(последняя на рисунке не показана). Из элементарных физических соображений следует, что частота и затухание должны быть идентичны для затравочных параметров фонона для различных поляризацій [10], а подгоночными параметрами должны являться интенсивность электронного континуума и параметр асимметрии фононной линии, которые и будут различны для различных поляризацій, как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях. Однако, поскольку это различие существует и в нормальном состоянии, это свидетельствует не о xu -анизотропии сверхпроводящей щели, а скорее, об орторомбичности исследуемой системы. Более того, позиции полносимметричных электронных пиков (но не их интенсивности, см. [7]), приведенных на рис. 4. для xx - и yy - и $x'x'$ -спектров, совпадают. Это свидетельствует, как и в случае $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [6], о совпадении величин сверхпроводящей щели для x - и y -направлений, по крайней мере с точностью до нескольких процентов. Отметим, что это не означает изотропии щели — сверхпроводящая щель ВТСП анизотропна, поскольку электронный пик комбинационного рассеяния $x'y'$ -поляризации в сверхпроводящем состоянии расположен в области более высоких частот (примерно 550 см^{-1}), чем полносимметричные пики [2].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение спектров комбинационного рассеяния недвойникового монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ показало, что параметр орторомбичности имеет противоположные знаки для фононов, порождаемых смещениями ионов CuO_2 -плоскости, и смещениями ионов, расположенных вне купратных плоскостей. При этом вклад электронного комбинационного рассеяния в параметр орторомбичности доминирует и по знаку совпадает с вкладом внеплоскостных фононов. Показано, что в пределах экспериментальной точности ренормализация частоты моды 340 см^{-1} идентична для спектров xx - и yy -поляризаций, что в совокупности с данными электронного комбинационного рассеяния свидетельствует об отсутствии различия (в пределах экспериментальной ошибки) для величин сверхпроводящей щели в направлениях k_x и k_y обратного пространства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 01-02-16480).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский, ЖЭТФ **40**, 262 (1961).
2. M. Cardona, Physica C **317–318**, 30 (1999); D. Einzel and R. Hackl, J. Raman Spectroscopy **27**, 307 (1996).
3. D. Salamon, P. Abbanonte, Ran Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, I. I. Tartakovskii, and B. W. Veal, Phys. Rev. B **53**, 886 (1996).
4. R. M. Macfarlane, H. Rosen, and H. Seki, Sol. St. Comm. **63**, 831 (1987); S. L. Cooper, M. V. Klein, B. J. Pasol, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. B **37**, 5920 (1988).
5. Э. И. Рашба, Е. Я. Шерман, Письма ЖЭТФ **47**, 482 (1988); Сверхпроводимость: Физика, Химия, Техника **2**, 91 (1989).
6. S. Y. Savrasov and O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. **77**, 4430 (1996); T. P. Devereaux, A. Virosztek, A. Zawadowski, M. Opel, P. F. Muller, C. Hoffmann, R. Philipp, R. Nemetschek, R. Hackl, A. Erb, E. Walker, H. Berger, and L. Forro, Sol. St. Comm. **108**, 407 (1998).
7. O. V. Misochko and G. Genda, Physica C **288**, 115 (1997); O. V. Misochko, Int. J. Mod. Phys. B **14**, 1501 (2000).
8. C. Thomsen, M. Cardona, B. Gegenheimer, R. Liu, and A. Simon, Phys. Rev. B **37**, 9860 (1988); В. Д. Кулаковский, О. В. Мисочко, В. Б. Тимофеев, ФТТ **31**, 220 (1989).
9. M. F. Limonov, A. I. Rykov, S. Tajima, and A. Yamana, Phys. Rev. Lett. **80**, 825 (1998); Phys. Rev. B **61**, 12412 (2000).
10. T. Strohm, V. I. Belitsky, V. G. Hadjiev, and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **81**, 2180 (1998).
11. O. V. Misochko, E. I. Rashba, E. Ya. Sherman, and V. B. Timofeev, Phys. Rep. **194**, 393 (1990).
12. О. В. Мисочко, Е. Я. Шерман, ЖЭТФ **99**, 330 (1991).
13. B. Friedl, C. Thomsen, H.-U. Habermeier, and M. Cardona, Sol. St. Comm. **78**, 291 (1991); O. V. Misochko, E. Ya. Sherman, N. Umesaki, K. Sakai, and S. Nakashima, Phys. Rev. B **59**, 11495 (1999).