

УДК 535.348.2; 535 : 548

СПЕКТРЫ ИК ОТРАЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ А. В. Баженов, В. Б. Тимофеев, З. Фиск,  
Т. Н. Фурсова, Д. П. Ремейка

Исследованы ИК спектры отражения света монокристаллом  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  в спектральном диапазоне  $50\text{--}5500\text{ см}^{-1}$ . Обнаружена анизотропия спектров, свидетельствующая о сильной анизотропии высокочастотной электрической проводимости кристаллов. В спектре возбуждения оптических фононов наряду с известными особенностями обнаружены новые линии, предложена классификация оптических колебаний решетки. Наблюдалась перестройка спектра в области фононов  $370$  и  $445\text{ см}^{-1}$  при  $T_0 = 220 \pm 5\text{ К}$ , коррелирующая с антиферромагнитным переходом.

До последнего времени исследования электронных свойств, фононного спектра соединений на основе  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  методом ИК спектроскопии, как правило, проводились на керамических образцах. Поэтому при интерпретации экспериментальных результатов привлекались допущения, правомерность которых может быть установлена в результате исследования монокристаллов. Определенный прогресс был достигнут в работах [1-3], где была обнаружена анизотропия ИК спектров отражения света монокристаллами  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  относительно оси  $c$  кристалла, подобная анизотропии спектров  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [4]. Спектры, исследованные в работах [1-3], для разных кристаллографических ориентаций демонстрировали поведение, характерное для диэлектрического состояния. В настоящее время принято считать, что стехиометрический по составу  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является диэлектриком (диэлектрик Мотта) [5] из-за сильной локализации носителей на узлах. Допирование Sr, Ba [5], а также нарушение стехиометрического содержания La, O увеличивают число носителей в расчете на элементарную ячейку и в конечном счете приводят к проводимости металлического типа. В этой связи нам представлялось интересным изучить поведение спектров отражения вдоль разных кристаллографических направлений и для разных поляризацій света в монокристаллах с нарушенной стехиометрией кислорода.

В данной работе исследовались спектры отражения монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  в диапазоне от  $50$  до  $5500\text{ см}^{-1}$  ( $0.006\text{--}0.682\text{ эВ}$ ), их анизотропия, а также спектры оптических фононов и их трансформация при варьировании температуры от  $77$  до  $300\text{ К}$ . Показано, что спектр отражения света с волновым вектором  $\mathbf{q} \perp c$  (электрический вектор  $\mathbf{E} \parallel c$ ) имеет диэлектрический характер (проводимость  $\sigma(\omega) \rightarrow 0$  на частотах  $\omega \rightarrow 0$ ), тогда как в случае  $\mathbf{q} \perp c$ ,  $\mathbf{E} \perp c$  и  $\mathbf{q} \parallel c$ ,  $\mathbf{E} \perp c$  наблюдался существенный вклад свободных носителей в спектр отражения. Установлено, что при  $\mathbf{q} \parallel c$ ,  $\mathbf{E} \perp c$  общий вид спектра отражения в области фононных возбуждений аналогичен спектру  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [3],  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [4], однако подробные исследования в данном диапазоне позволили обнаружить ряд новых линий в спектре. На основе полученных экспериментальных данных и результатов теоретико-группового анализа обсуждается природа линий спектра отражения в области фононных возбуждений. Обнаружена перестройка фононных спектров при  $T_0 = 220\text{--}250\text{ К}$ , которую мы связываем с влиянием антиферромагнитного перехода на колебательный спектр.

Спектры отражения монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  исследовались в геометрии, близкой к нормальному отражению, с помощью Фурье-спектрометра. Для изучения температурной зависимости спектров образцы укрепляли на хладопроводе в вакуумной полости проточного криостата. Согласно рентгеноструктурным измерениям, исследовавшиеся монокристаллы при 300 К обладали орторомбической симметрией (точечная группа  $D_{2h}$ ); параметры элементарной ячейки:  $a = 5.29 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.34 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Монокристаллы содержали двойники с осью двойникования  $\langle 110 \rangle$ . Образцы с характерными размерами  $2.0 \times 1.5 \times 0.5 \text{ мм}$  имели развитую базисную поверхность (001). При измерении спектров отражения, соответствующих  $q \parallel c$ , исследовалась естественная поверхность выращенного кристалла, а при  $q \perp c$  поверхность свежеприготовленного скола, параллельная с. Так как поверхность скола имела вид хаотичного набора террас с характерным размером порядка 100 мкм, измерения спектров проводили с помощью ИК микроскопа.

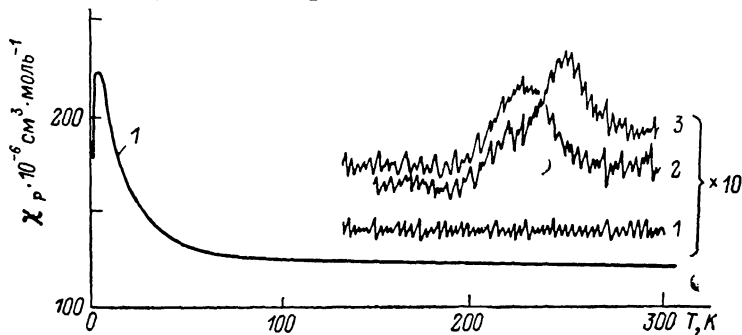


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости: 1 — в исходном монокристалле  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  (метод весов Фарадея); 2, 3 — в отожженном монокристалле (метод экранировки).

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  исследовавшихся образцов показали (рис. 1), что  $\chi$  монотонно растет с уменьшением температуры (в области  $T < 300 \text{ К}$ ), а при  $T = 8 \text{ К}$  наблюдался максимум. При дальнейшем уменьшении  $T < 8 \text{ К}$  магнитная восприимчивость резко уменьшилась. Судя по резистивным свойствам, сверхпроводящего состояния при этом не возникает. Поэтому резкое падение  $\chi(T)$  при низких  $T$  скорее свидетельствует о переходе образца в антиферромагнитное состояние с температурой Нееля  $T_N \approx 8 \text{ К}$ . В соответствии с [6, 7] в стехиометричном  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  температура Нееля  $T_N \approx 200 \text{ К}$  и монотонно уменьшается с увеличением содержания кислорода, приближаясь к нулевой температуре при  $x \approx 0.04$ . Таким образом, на основании этих результатов можно заключить, что исходные монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  имели повышенное содержание кислорода,  $x \approx 0.04$ .

В результате низкотемпературного отжига монокристаллов при 300 К в вакууме в течение нескольких суток (отжиг сопровождался периодическими охлаждениями до 77 К для измерения температурной зависимости спектров отражения) в зависимости  $\chi(T)$  появился характерный максимум, аналогичный [8, 9], при  $T_N = 220 \pm 5 \text{ К}$ , который смещался к  $T_N = 250 \pm \pm 5 \text{ К}$  с увеличением времени отжига (рис. 1, 2, 3). В отожженных кристаллах максимум  $\chi(T)$  при  $T_N = 8 \text{ К}$  оставался доминирующим. В соответствии с [6-9] появление слабых максимумов при 220 и 250 К в результате отжигов можно объяснить частичным удалением кислорода из приповерхностной области образцов и соответственно вышением  $T_N$  в этих участках кристаллов.

Измерение  $\chi(T)$  проводилось методом Фарадея, а также модифицированным методом экранировки.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Анизотропия спектров отражения  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ . На рис. 2 показано увеличенное изображение базисной поверхности кристалла (001). Обнаружены морфологические особенности в виде круглых «бляшек» со средним диаметром 150 мкм, выступающих над зеркально-глад-



Рис. 2. Увеличенное изображение базисной поверхности (001) образца  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ .

кой поверхностью. С помощью ИК микроскопа было установлено, что в спектральном диапазоне  $500\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  спектры отражения гладкой поверхности и «бляшек» идентичны. Это позволяет предположить, что обнаруженные особенности имеют спектр, идентичный спектру зеркально-гладкой поверхности и в диапазоне  $50\text{--}5500\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 3 показан спектр отражения от базисной поверхности образца (область с характерными размерами порядка нескольких миллиметров).

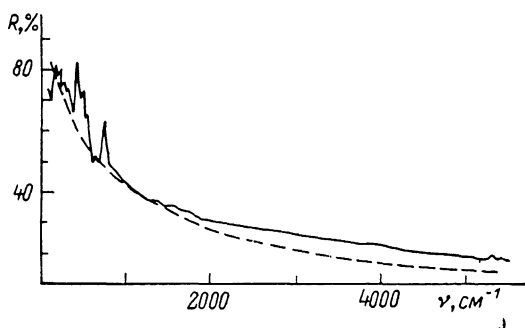


Рис. 3. Спектр нормального отражения от базисной поверхности (001)  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ .  $T=300\text{ К}$ .

Спектр отражения поверхностью (001) ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) демонстрирует поведение, соответствующее отражению свободными носителями, а именно при  $\nu$ , стремящемся к нулю, отражение имеет предельную величину, соответствующую конечной электронной проводимости, а затем, с ростом  $\nu$ , отражение монотонно уменьшается. Спектр отражения от базисной плоскости (рис. 3) удастся удовлетворительно описать в рамках приближения Друде (отражение свободными носителями)  $\epsilon = \epsilon_\infty - \nu_p^2 / \nu(\nu + i\gamma)$  при следующих параметрах: плазменная частота  $\nu_p = 12\,000\text{ см}^{-1}$ , проникаемость  $\epsilon_\infty \approx 5$ , затухание  $\gamma \approx 11\,000\text{ см}^{-1}$ . Превышение экспериментально наблюдаемого отражения над приближением Друде (штриховая кривая на рис. 3) можно объяснить наличием электронного перехода  $\hbar\omega \approx 0.5\text{ эВ}$ .

В спектральном диапазоне  $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  мы исследовали угловую зависимость спектров отражения линейно-поляризованного света. Было установлено, что спектры отражения базисной плоскостью ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ;

см. обозначения рис. 6) аналогичны спектру рис. 3 и изотропны. Возможно, это связано с наличием двойников, обеспечивающих эффективное усреднение возможной анизотропии относительно осей  $a$  и  $b$  при регистрации спектра отражения от области кристалла, содержащей большое количество

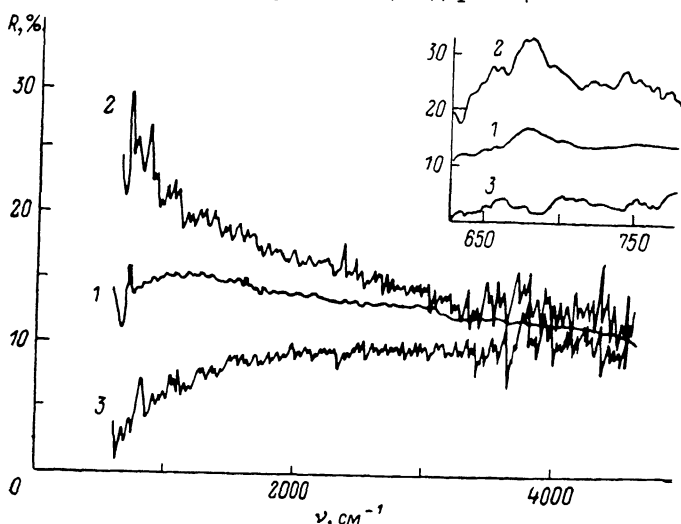


Рис. 4. Спектры отражения линейно-поляризованного света от поверхности, параллельной оси  $c$  монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ .  $T=300$  К.

1 — спектр отражения неполяризованного света (волновой вектор  $q \perp c$ ); 2, 3 —  $E \perp c$  и  $E \parallel c$  соответственно.

двойников. В то же время отражение света плоскостью, перпендикулярной базисной, анизотропно (рис. 4). Спектр 3 ( $q \perp c$ ,  $E \parallel c$ ) имеет вид, характерный для диэлектриков, тогда как монотонный рост коэффициента отражения света с уменьшением волнового числа  $\nu$  в спектре 2 ( $q \perp c$ ,  $E \perp c$ ), ана-

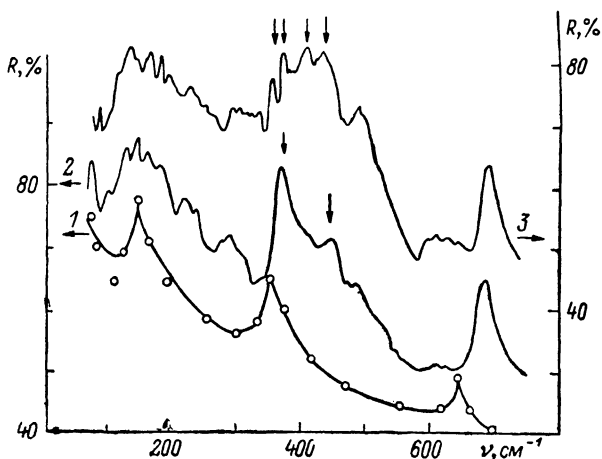


Рис. 5. Спектры отражения от базисной плоскости (001) в дальней ИК области.

1 — спектры  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [4]; 2, 3 —  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  при  $T=300$  (1, 2) и 77 К (3).

логичном спектру отражения от базисной плоскости (рис. 3), свидетельствует о большей высокочастотной электропроводности в плоскости  $ab$  по сравнению с направлением  $c$ . Наблюдаемая анизотропия качественно согласуется с результатами теоретических расчетов [9]. Более того, учитывая выводы работы [9], высокую электропроводность можно связать с преимущественным движением свободных носителей в купратной плоскости  $\text{CuO}_2$  (1, 2) (см. рис. 6).

Возвращаясь к рис. 4, отметим, что в исследованном спектральном диапазоне спектр  $\tilde{\nu}$  ( $q \perp c$ ,  $E \parallel c$ ) идентичен соответствующему спектру работы [3], что подтверждает вывод авторов данной работы о наличии электронных переходов в области  $h\omega \geq 0.5$  эВ в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

2) Спектр фононов. В низкочастотной области спектра  $\nu < < 750 \text{ см}^{-1}$ , где расположены линии оптических фононов, спектр отражения  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  при  $T=300 \text{ К}$  (рис. 5, 2), как и спектр  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [4] (рис. 5, 1), состоит из трех интенсивных линий, спектральные положения которых близки в кристаллах обоих типов. Аналогичные спектры уже наблюдались в монокристаллах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в [3]. Однако в спектральном диапазоне  $350-650 \text{ см}^{-1}$  обнаружена слабо выраженная структура. С понижением температуры до  $77 \text{ К}$  (рис. 5, 3) эта структура становится отчетливой, при этом увеличивается количество линий в спектре отражения. В таблице приведены спектральные положения линий спектров рис. 5.

Известно, что  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при  $T > 530 \text{ К}$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $D_{4h}^{17}$ ,  $I_4/mmm$ ). Примитивная ячейка включает в себя одну формульную единицу, т. е. содержит 7 атомов. При  $36 \text{ К} < T < 530 \text{ К}$   $\text{La}_2\text{CuO}_4$  имеет орторомбическую структуру (точечная группа  $D_{2h}^{18}$ ) [10, 11], которая в соответствии с [12] может трансформироваться в моноклинную при  $T \leq 36 \text{ К}$ . Многочисленные рентгеноструктурные и нейтронографические исследования свидетельствуют об удвоении объема элементарной ячейки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую. Однако конкретная структура орторомбической фазы остается предметом дискуссии [11, 13]: по-видимому, предпочтительной является модель гофрирования плоскости  $ab$  в результате наклона

Спектральное положение ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов линий спектров отражения исследованных монокристаллов

$\text{La}_2\text{NiO}_4$ , [4]	$\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	
	300 К	77 К
646	683	691
	600	600
	520	520
	500	488
	445	432
356	370	405
		369
146	145	354
		145
		145

октаэдров  $\text{CuO}_6$  относительно тетрагональной оси  $b$  [1, 9-11], в то же время не исключена модель, основанная на изменении угла между тетрагональными осями  $a$  и  $b$  [11, 13]. Это затрудняет выполнение теоретико-группового анализа нормальных колебаний орторомбической фазы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . В ряде работ (например, [14, 15]) выполнен теоретико-групповой анализ нормальных колебаний в тетрагональной фазе  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Учитывая, что при  $T=300 \text{ К}$  наиболее интенсивные линии спектра отражения орторомбического  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  идентичны линиям тетрагональных структур  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , а также то, что орторомбическая структура является фактически очень слабым искажением тетрагональной фазы (отношение параметров решетки  $a/b=1.009$ ), результаты имеющегося теоретико-группового анализа могут быть применены для классификации основных, наиболее интенсивных, линий спектра фононов орторомбического  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . В примитивной ячейке тетрагонального  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  7 атомов, поэтому колебательный спектр содержит 21 моду: три ( $A_{2u} + E_u$ ) акустические, определяемые движением атомов меди, и 18 оптических мод. Согласно теоретико-групповому анализу [15], в спектрах комбинационного рассеяния света могут наблюдаться две полносимметричные моды  $A_{1g}$  и две двукратновырожденные моды  $E_g$ . Так как кристалл обладает центром симметрии, эти колебания не должны проявиться в ИК спектрах. Учитывая, что «молчащая» мода  $B_{2u}$  также неактивна в ИК спектре, следует, что в спектрах ИК отражения могут проявиться 3 моды симметрии  $A_{2u}$  и 4 двукратновырожденные моды  $E_u$ .  $A_{2u}$  моды определяются смещениями атомов вдоль оси  $c$ ;  $E_u$  моды являются планарными колебаниями в плоскости (001). Так как мы исследовали нормальное отражение света от базисной плоскости (001), в спектре отражения тетрагонального  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  могут на-

блюдаться  $4E_u$  двукратно вырожденные моды, схематически изображенные на рис. 6: одна мода связана с планарным колебанием La; одно деформационное колебание определяется движением кислорода O (3); оставшиеся две моды обусловлены деформационными и валентными колебаниями O (1, 2) соответственно.

В результате измерения поляризационной зависимости спектров отражения (см. вставку к рис. 4) было установлено, что линия  $683 \text{ см}^{-1}$  возбуждается только в поляризации  $E_{\perp c}$ ; следовательно, она соответствует планарным колебаниям симметрии  $E_u$ . Так как данная линия является наиболее высокочастотной, мы считаем, что среди возможных нормальных колебаний (рис. 6) линии  $683 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентное колебание атомов кислорода O (1, 2) в базисной плоскости (001), а самой низкочастотной линии  $145 \text{ см}^{-1}$  — деформационные  $E_u$  колебания наиболее тяжелых атомов La. Частота деформационных колебаний обычно в 1.5—2 раза ниже частот валентных колебаний тех же атомов. Поэтому оставшиеся два двукратно вырожденных колебания атомов кислорода (рис. 6) естественно связать с линиями 370 и  $445 \text{ см}^{-1}$ . Причем линия  $370 \text{ см}^{-1}$  определя-

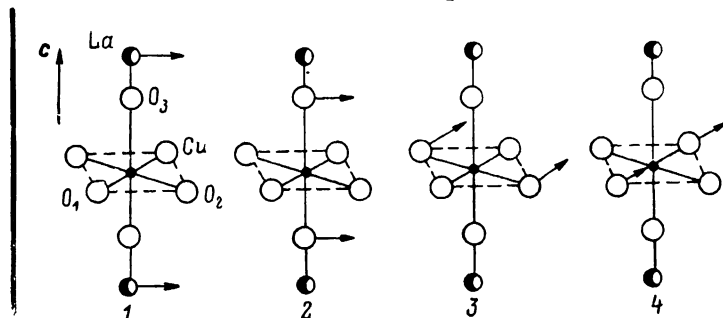


Рис. 6. Схема нормальных колебаний симметрии  $E_u$  в тетрагональном  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и соответствующие им частоты при  $T=300 \text{ К}$  (в скобках — при  $T=77 \text{ К}$ ).

1 — 140 (140), 2 — 370 (369, 354), 3 — 445 (432, 405), 4 — 683 (691).

ется деформационными колебаниями O (3), а  $445 \text{ см}^{-1}$  — O (1, 2), так как длина связи  $d$  атомов Cu—O (3) в 1.26 раза больше длин связей CuO (1, 2). В пользу такого отнесения колебаний свидетельствует удовлетворительное согласие отношения частот этих линий с оценкой на основе соотношения  $\nu \sim d^{-4}$ . Такая оценка несомненно является грубым приближением, не исключена возможность иного спектрального положения деформационного колебания O (1, 2). Как отмечалось выше, купратная плоскость  $\text{CuO}_2$  (1, 2), по-видимому, содержит высокую концентрацию свободных носителей, и в соответствии с [18] электронные и колебательные движения в этой плоскости могут отличаться большой константой электрон-фононной связи. Поэтому можно ожидать, что при прочих равных условиях линия спектра отражения, соответствующая деформационным колебаниям атомов O (1, 2), будет иметь большую ширину и меньшую интенсивность по сравнению с линией, определяемой деформационным колебанием атомов O (3). Из рис. 4, 2 видно, что именно такое соотношение наблюдается для линий  $445$  и  $370 \text{ см}^{-1}$ .

Помимо рассмотренных линий, при  $T=300 \text{ К}$  обнаружены сравнительно слабые линии  $500, 520, 600 \text{ см}^{-1}$ . Наличие этих линий можно связать с тем, что в исследованном диапазоне температур  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  имеет не тетрагональную, а орторомбическую структуру. В соответствии с [1, 9, 10] переход из тетрагональной фазы в орторомбическую происходит путем поворота октаэдров  $\text{CuO}_6$  относительно псевдотетрагональной оси  $b$  на угол, составляющий с направлением [001] примерно  $3^\circ$  при  $300 \text{ К}$ . При этом объем примитивной ячейки удваивается и, помимо снятия вырождения мод  $E_u$  тетрагональной фазы, при переходе в орторомбическую возможно появление дополнительных линий в спектре ИК отражения,

так как моды с бриллюэновскими импульсами в тетрагональной фазе, оказываются после удвоения объема элементарной ячейки в  $\Gamma$ -точке и поэтому могут проявиться в ИК спектрах.

3) Зависимость спектров отражения от температуры в диапазоне 300—77 К. Из рис. 5 видно, что при  $T=77$  К вместо линий 370 и 445  $\text{см}^{-1}$  ( $T=300$  К) появляются линии 354, 369  $\text{см}^{-1}$  и 405, 432  $\text{см}^{-1}$ . Такое изменение спектра фононов можно было бы объяснить увеличением недектируемого при 300 К расщепления линий 370 и 445  $\text{см}^{-1}$  при уменьшении температуры до 77 К, так как известно, что степень орторомбичности  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при этом монотонно возрастает [7]. Однако в таком случае можно было ожидать появления аналогичной структуры на месте остальных линий спектра, например, в области лв-

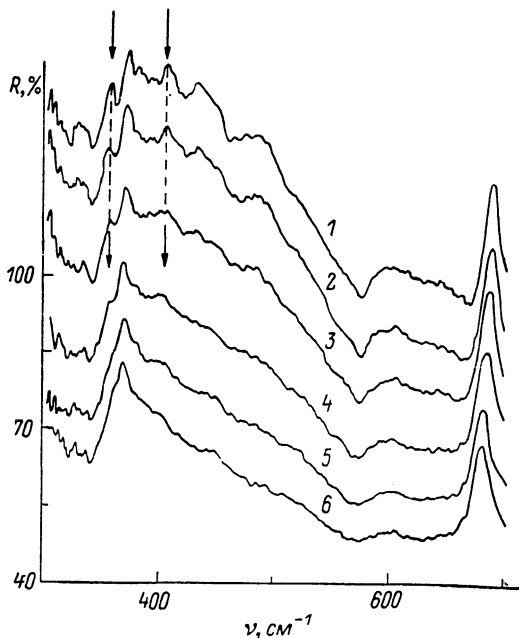


Рис. 7. Температурная зависимость спектров отражения от базисной поверхности  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

$T$ , К: 1 — 77, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300. Для спектра с номером  $n=1-6$  масштаб по оси  $\nu$  определяется соотношением  $\nu=R-10$  ( $n-6$ ).

нии 683  $\text{см}^{-1}$ , которая просто смещается в высокоэнергетичную сторону примерно на 8  $\text{см}^{-1}$  с уменьшением температуры от 300 до 77 К. Более того, исследование температурной зависимости спектров отражения (рис. 7) показало, что в результате низкотемпературного отжига образцов при 300 К в вакуумной полости проточного криостата, использовавшегося для измерения температурной зависимости спектров, слабые следы линий 354 и 405  $\text{см}^{-1}$  появляются и при 300 К в отличие от спектра исходного неотожженного образца (рис. 5, 2). При этом спектральное положение новых линий относительно линий 370 и 445  $\text{см}^{-1}$  остается практически неизменным с понижением температуры, тогда как отношение параметров кристаллической решетки  $b/a$ , характеризующее степень орторомбичности, возрастает от 1.009 до 1.016 с уменьшением температуры от 300 до 77 К [11]. Таким образом, слабую температурную зависимость расщепления линий спектра, по-видимому, нельзя объяснить в приближении снятия вырождения в орторомбической фазе. Причиной перестройки спектра могло быть изменение кристаллической структуры, однако известно, что в интервале температур 300—77 К в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  не происходит структурного фазового перехода [12].

Анализ температурной зависимости спектров отражения позволяет предположить, что перестройка спектра отражения может быть связана

с фоновым переходом в электронную подсистему кристалла, а именно с переходом кристалла в антиферромагнитное состояние. Из рис. 7 видно, что амплитуды линий 354 и 405  $\text{см}^{-1}$  практически не меняются при  $T > > 230 \text{ K}$  и интенсивно возрастают с уменьшением температуры, начиная с  $T_0 = 220 \pm 5 \text{ K}$ . Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в данном кристалле показало наличие максимума, характерного для перехода образца в антиферромагнитное состояние, при  $T_N = 220 \pm 5 \text{ K}$  (рис. 1, 1). Более того, последующий отжиг кристалла в вакууме при 300 K в течение нескольких суток привел к повышению  $T_0$ , при которой происходит перестройка спектра отражения, и  $T_N$  до  $250 \pm \pm 5 \text{ K}$ . Таким образом, результаты оптических и магнитных измерений свидетельствуют о влиянии антиферромагнитного перехода на спектр фононов.

Как отмечалось выше, линии 445 и 370  $\text{см}^{-1}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) определяются синфазными деформационными колебаниями атомов кислорода O (1, 2) и O (3) соответственно (рис. 6). Линии 405 и 354  $\text{см}^{-1}$ , появляющиеся с длинноволновой стороны от линий 445 и 370  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, являющиеся аналогичными колебаниями тех же атомов, а их появление в спектре отражения обусловлено снятием вырождения вследствие взаимодействия этих колебаний с упорядоченной системой спинов медной подрешетки кристалла.

Упорядочение спинов при антиферромагнитном переходе может проявиться в спектре фононов, по-видимому, только при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии. Как отмечалось выше, такое взаимодействие максимально в купратной плоскости  $\text{CuO}_2$  (1, 2), поэтому максимальное расщепление наблюдается для деформационных колебаний O (1, 2) ( $\sim 445 \text{ см}^{-1}$  при 300 K) и составляет 27  $\text{см}^{-1}$  при 77 K. Расщепление линии 370  $\text{см}^{-1}$  примерно в два раза меньше 15  $\text{см}^{-1}$ , что можно объяснить меньшей величиной константы электрон-фононного взаимодействия для деформационных колебаний O (3). Меньшая величина константы в этом случае, по-видимому, определяется более слабым перекрытием волновых функций Cu и O (3) по сравнению с Cu—O (1, 2) вследствие различия межатомных расстояний (отношение соответствующих расстояний составляет 1.28).

В заключение отметим, что проявление линий 354, 405  $\text{см}^{-1}$  в спектре отражения отожженных кристаллов при 300 K можно объяснить антиферромагнитными флуктуациями при  $T > T_N$ , вероятность появления которых тем больше, чем ближе  $T$  к  $T_N$ . Поэтому отсутствие этих линий в спектре исходного кристалла при 300 K можно объяснить тем, что в нем  $T_N = = 8 \text{ K}$ , т. е. много меньше 300 K, в отличие от случая отожженного кристалла ( $T_N = 220 \div 250 \text{ K}$ ).

Авторы выражают благодарность В. А. Мержанову и А. И. Шалынину за измерения магнитной восприимчивости.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Orenstein J., Thomas G. A., Bakpine D. H., Bethea C. G., Zevine B. F., Cava R. J., Cooper A. S., Johnson D. W. Jr., Remeika J. P., Rietman E. A. // Proceedings of the International Workshop on Novel Superconductivity. Berkeley, 1987. P. 693—698.
- [2] Schlesinger Z., Collins R. T., Kaiser D. L., Holtzberg F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 17. P. 1958—1961.
- [3] Schlesinger Z., Collins R. T., Kaiser D. L., Holtzberg F., Chandrashekhar G. V., Shafer M. W., Plaskett T. M. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 1734—1739.
- [4] Bassat J.-M., Odier P., Gervais F. // Phys. Rev. B. 1988. V. 35. N 13. P. 7126—7128.
- [5] Weber W. // Preprint to be published in Proc. Int. Discussion Meeting on HTc Superconductors. Schloss Mantendorf. Austria, 1988.
- [6] Shirane G. // Int. Conference on HTc Superconductors. Santa—Barbara, USA, 1987.
- [7] Tanaka S. // Int. Conference on HTc Superconductors. Singapore, 1988.
- [8] Yamada K., Kudo E., Endoh Y., Hidaka Y., Oda M., Suzuki M., Murakami T. // Sol. St. Comm. 1987. V. 64. N 5. P. 753—756.
- [9] Vaknin D., Sinha S. K., Moncton D. E., Johnston D. C., Newsam J. M., Saffing C. R., King H. E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 26. P. 2802—2805.



- [10] Shannon R. D. // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. N 5. P. 751—767.  
[11] Kajitani T., Onozuka T., Yamaguchi Y., Hirabayashi M., Syono Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 11. P. L1877—L1880.  
[12] Skelton E. F., Elam W. T., Gubser D. V., Letournean V., Osofsky M. S., Qadri S. B., Toth L. E., Wolf S. A. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 10. P. 5713—5715.  
[13] Zhang M., Tao R., Zhou S. // *Chinese Phys. Lett.* 1988. V. 5. N 4. P. 149—152.  
[14] Brun T., Grimsditch M., Gray K. E., Bhadra R., Maroni V., Loong C.-K. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 16. P. 8837—8839.  
[15] Burns G., Dacol F. H., Kliche G., König W., Shafer M. W. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. N 7. P. 3381—3388.  
[16] Мазин И. И., Максимов Е. Т., Ракшеев С. Н., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1987. Т. 46. Приложение. С. 120—123.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область  
Национальная лаборатория Лос Аламос  
США

Поступило в Редакцию  
28 февраля 1989 г.  
В окончательной редакции  
25 мая 1989 г.