

УДК 535.342.2; 535.548

© 1991

СПЕКТР ДИПОЛЬНО-AКТИВНЫХ ФОНОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Nd_2CuO_4

Н. В. Абросимов, А. В. Баженов

В монокристаллах Nd_2CuO_4 измерен спектр дипольно-активных оптических фононов методом инфракрасного отражения света в поляризациях $E \perp C$ и $E \parallel C$, где C — нормаль к купратным плоскостям. Обнаружены 4 моды симметрии E_u и 3 моды A_{2u} , ожидаемых в соответствии с теоретико-групповым анализом, и предложено отнесение колебаний. Определены частоты продольных и поперечных колебательных мод и их затухания. Показано, что средний эффективный заряд атомов кислорода в Nd_2CuO_4 изотропен и в приближении жестких ионов равен $(1.1 \pm 0.1)e$, степень ионности межатомной связи $\approx 50\%$.

Кристаллы Nd_2CuO_4 являются исходными для получения новых сверхпроводников $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с $T_c = 24$ К [1], интересных в связи с тем, что в них свободными носителями являются электроны в отличие от традиционных высокотемпературных сверхпроводников. Актуальным является исследование фононного спектра как сверхпроводящей, так и исходной диэлектрической фазы ($x=0$) этих кристаллов. Спектр оптических фононов, активных в комбинационном рассеянии света, исследован в [1, 2]. Так как кристаллическая решетка этих соединений имеет центр инверсии, метод комбинационного рассеяния света позволяет выявить только четные колебательные моды. Поэтому полный спектр оптических фононов можно получить, сочетая комбинационное рассеяние с методом отражения инфракрасного (ИК) света, который позволяет детектировать нечетные колебательные моды. До настоящего времени спектр таких оптических фононов исследовался на керамических образцах [3] либо порошках [4]. В этом случае не удается определить симметрию колебаний, необходимую для их корректной классификации. В данной работе измерены спектры отражения монокристаллов Nd_2CuO_4 для поляризаций света $E \perp C$ и $E \parallel C$ (ось C перпендикулярна базисной плоскости) и расклассифицированы нечетные колебательные моды, которые мы далее называем дипольно-активными. Рассчитаны частоты продольных (LO) и поперечных (TO) фононов, что позволило оценить средний эффективный заряд ионов кислорода и степень ионности межатомной связи.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы Nd_2CuO_4 выращивали двумя вариантами метода спонтанной кристаллизации: медленное охлаждение расплава в неподвижном и поворотном тигле [5]. В первом случае зарождение кристаллов и их рост происходили на поверхности расплава. Этим методом удалось получить монокристаллы размером до $20 \times 20 \times 1$ мм. Монокристаллы, сросшиеся с расплавом, имели одну чистую от расплава зеркально гладкую базисную поверхность. Для измерения оптических спектров отражения от поверхности, параллельной оси C , образцы раскалывали. На рис. 1 показано изображение одного из таких образцов, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Видно достаточно высокое

качество как ростовой базисной поверхности (001), так и поверхностями скола (010) и $\approx(100)$. Следует отметить, что поверхности скола имели неровности, сбросы макроскопического масштаба ~ 1 мм. В случае варианта поворотного тигля монокристаллы вырастали на дне тигля. Их отделение от расплава осуществлялось в результате слива расплава при переворачивании тигля. Таким способом получали большое количество монокристаллов с зеркально гладкими гранями, как параллельными, так и перпендикулярными базисной плоскости. Характерные размеры этих монокристаллов $8 \times 5 \times 0.3$ мм. Все эксперименты проводили на воздухе в платиновых тиглях диаметром 50 мм.

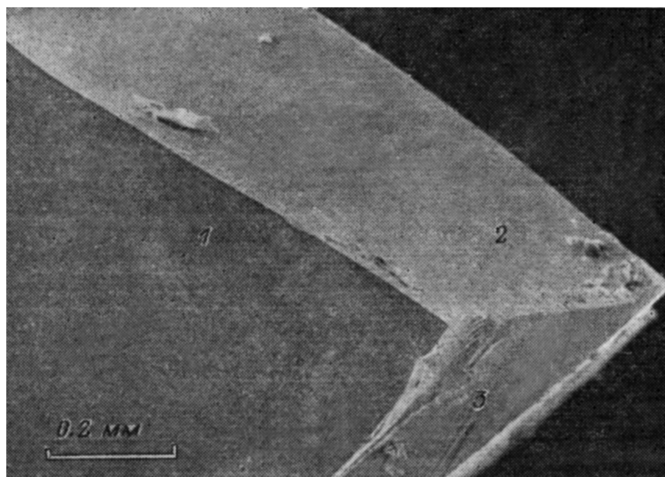


Рис. 1. Увеличенное изображение монокристалла Nd_2CuO_4 .

1 — ростовая базисная поверхность (001), 2 — поверхность скола (010), 3 — (100)

Для выращивания монокристаллов состав шихты выбирали, руководствуясь фазовой диаграммой $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ [6]. Был взят состав 85—87 моль% CuO , что соответствует области первичной кристаллизации Nd_2CuO_4 (82—93 моль% CuO). Смесь оксидов нагревали в тигле до полного расплавления, выдерживали 1.5—2 ч, быстро охлаждали до температуры, превышавшей температуру ликвидуса на 10—20 °С, и затем медленно охлаждали со скоростью 1—3 °С/ч. Кристаллизацию проводили в диапазоне температур от 1260 до 1070 °С. Методом рентгеновского микроанализа было установлено, что полученные монокристаллы имели состав Nd_2CuO_x .

Спектры отражения линейно-поляризованного света измеряли на Фурье-спектрометре при 300 К в спектральном диапазоне от 50 до 5500 см^{-1} . Использовалась геометрия, близкая к нормальному падению света на поверхность кристалла. Степень совершенства кристаллов, а именно однородность их фазового состава, контролировали методом локального микроанализа с пространственным разрешением 5—10 мкм, а также с помощью оптического и инфракрасного микроскопа. ИК микроскопом регистрировались спектры отражения в диапазоне от 500 до 5500 см^{-1} с пространственным разрешением 40 мкм.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Фазовый состав и однородность монокристаллов. Для измерения спектра оптических фононов методом ИК спектроскопии требуются монокристаллы с характерными размерами в несколько миллиметров в отличие от метода комбинационного рассеяния света,

который позволяет регистрировать спектры объектов размером в несколько микрон. Поэтому для корректного измерения спектра оптических фононов методом ИК отражения важное значение имеет степень совершенства исследовавшихся монокристаллов Nd_2CuO_4 . Высокая степень совершенства кристаллов требуется и для дальнейшей математической обработки экспериментальных спектров, например, с помощью преобразований Крамерса—Кронига.

На рис. 2 показаны спектры отражения света в поляризациях $E \perp C$ и $E \parallel C$. Спектры имеют вид, характерный для диэлектриков (проводимость $\sigma(\nu)$ стремится к нулю при $\nu=0$). Основная часть этих спектров в спектральном диапазоне от 500 до 5500 см^{-1} была измерена также с помощью ИК микроскопа. Это позволяет выяснить степень оптической од-

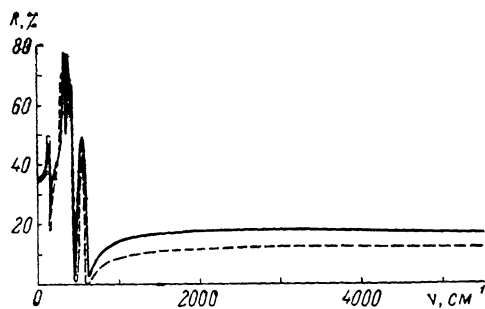
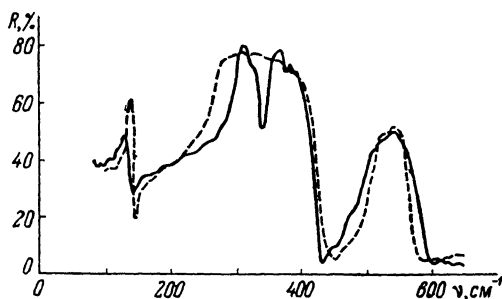


Рис. 2. Спектры отражения монокристалла Nd_2CuO_4 в поляризациях $E \perp C$ (сплошная кривая) и $E \parallel C$ (штрих) при 300 К.

нородности монокристалла. Было установлено, что при сканировании по поверхности монокристалла спектры отражения были идентичны приведенным на рис. 2. Отсюда следует, что масштаб возможной неоднородности кристалла много меньше размера использовавшегося светового зонда, равного 40 мкм. Кроме того, рентгеновский микроанализ показал, что монокристаллы имели состав $\text{Nd}_{2\pm x}\text{Cu}_{1\pm y}\text{O}_4$, где $x=0.04$ и $y=0.05$ определялись точностью методики. При этом данный состав также сохранялся при сканировании по поверхности кристалла. Учитывая пространственное разрешение метода рентгеновского микроанализа, можно заключить, что масштаб возможной неоднородности менее 5 мкм. Таким образом, измерения свидетельствуют о том, что исследовавшиеся образцы являются однофазными монокристаллами Nd_2CuO_4 .

Спектр оптических фононов. Из рис. 2 видно, что

Рис. 3. Спектры отражения монокристалла Nd_2CuO_4 в области дипольно-активных оптических фононов при 300 К.



в Nd_2CuO_4 дипольно-активные оптические фононы расположены в области частот $\nu < 700 \text{ см}^{-1}$. В результате исследования спектров отражения поляризованного света (рис. 3) были обнаружены 4 моды, активные в поляризации $E \perp C$ (сплошная линия), и 3 моды, активные в поляризации $E \parallel C$ (штриховая линия).

Экспериментально измеренные спектры отражения анализировались с помощью известной процедуры преобразований Крамерса—Кронига. Для этого необходимо интегрировать спектр отражения в диапазоне частот от нуля до бесконечности. Поэтому спектры отражения $R(\nu)$, измеренные в диапазоне от 50 до 700 см^{-1} , аппроксимировались константой при $\nu < 50 \text{ см}^{-1}$. Выбор константы слабо влиял на результат преобразований, позволяя в то же время устранить сравнительно маленькие по абсолютной величине отрицательные значения показателя поглощения, не имеющие физического смысла в нашем случае. В области частот $\nu > 700 \text{ см}^{-1}$ использовалось традиционное приближение одного осцил-

Таблица 1

Частоты продольных ν_{TO} и поперечных ν_{LO} дипольно-активных оптических фононов и их затуханий γ_{TO} , γ_{LO} (в см^{-1}) в монокристалле Nd_2CuO_4 и отнесение фононов в соответствии с теоретико-групповым анализом нормальных мод (табл. 2)

Поляризация света	Номер	ν_{TO}	ν_{LO}	γ_{TO}	γ_{LO}	Атом	Симметрия, направление смещения
$E \perp C$	1	507	583	40	30	O (1)	E_u x, y
	2	349	434	16	14	O (1)	
	3	307	337	11	19	O (2)	
	4	133	141	9	17	Nd	
$E \parallel C$	1	517	575	22	22	O (2)	A_{2u} z
	2	280	432	25	22	O (1)	
	3	137	145	8	13	Nd	

лятора $R(\nu) = R_0 + \delta R(700/\nu)^4$. Параметры R_0 и δR определялись из экспериментально измеренных спектров отражения (рис. 2). В результате преобразований Крамерса—Кронига восстанавливались спектры диэлектрической функции $\epsilon(\nu) = \epsilon_1(\nu) + i\epsilon_2(\nu)$, с помощью которой легко получить, например, спектр поглощения (рис. 4).

Для анализа спектра оптических фононов важное значение имеют спектральные зависимости $\text{Im}\epsilon(\nu) = \epsilon_2(\nu)$ и $\text{Im}[-1/\epsilon(\nu)]$, максимумы которых дают значения частот поперечных (TO) и продольных (LO) фононов в Γ -точке зоны Бриллюэна (рис. 5). Полученные значения частот TO- и LO-фононов, а также затухание γ для каждой колебательной моды, измеренное по полуширине линий в спектре $\text{Im}\epsilon(\nu)$, приведены в табл. 1.

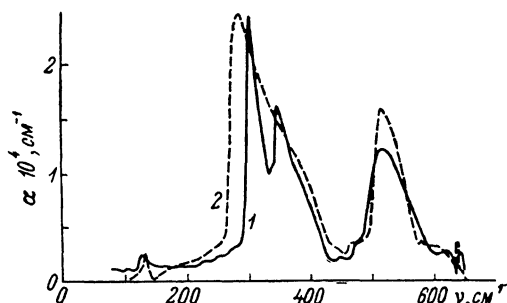


Рис. 4. Спектры поглощения монокристалла Nd_2CuO_4 в области дипольно-активных оптических фононов при 300 К, полученные из спектров отражения рис. 2, 3 с помощью преобразования Крамерса—Кронига.

$E \perp C$ (1) $E \parallel C$ (2).

Для дальнейшего анализа спектра дипольно-активных оптических фононов привлекались результаты теоретико-группового анализа нормальных колебаний. Известно, что кристаллы Nd_2CuO_4 имеют объемноцентрированную тетрагональную структуру, симметрия D_{4h}^{17} ($14/mmm$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [$7, \frac{3}{8}$]. Это подтвердили результаты рентгеноструктурных исследований наших монокристаллов, показавшие также, что в нашем случае параметры элементарной ячейки $a = 3.954 \text{ \AA}$, $c = 12.143 \text{ \AA}$. Прimitивная ячейка имеет в два раза меньший объем и содержит одну формульную единицу (рис. 6). Так как число фононных ветвей определяется количеством атомов в примитивной ячейке, то в Nd_2CuO_4 имеется 21 нормальное колебание $A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u$ (g — четные колебания, u — нечетные, E_u двукратно вырождены). Результаты выполненного нами теоретико-группового анализа нормальных мод Nd_2CuO_4 представлены в табл. 2. Они фактически совпадают с выводами аналогичного анализа, приведенного, например, в работе [9]. Поскольку структура Nd_2CuO_4 обладает центром инверсии, то, согласно принципу альтернативного запрета, в ИК спектре могут быть активны только нечетные колебания. Четные колебания могут проявиться в спектре комбинационного рассеяния света. Ионы Cu вносят доминирующий вклад в колебания $A_{2u} + E_u$. Позиционная симметрия меди

совпадает с симметрией кристаллической решетки, поэтому данные моды соответствуют трем акустическим ветвям. Мода B_{2u} , соответствующая противофазным движениям ионов кислорода вдоль оси C кристалла, не создает изменения дипольного момента, поэтому она неактивна в ИК-спектре. Таким образом, в ИК-спектре могут проявиться 4 двукратно вырожденные моды симметрии E_u , активные в поляризации $E \perp C$, и 3 моды симметрии A_{2u} в поляризации $E \parallel C$. Именно такой набор линий наблюдался нами в спектрах отражения. Таким образом, на рис. 3 показан полный спектр дипольно-активных оптических фононов. Ионы неоди-

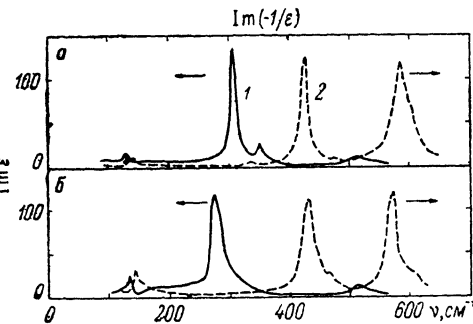


Рис. 5. Спектральные зависимости $\text{Im}(\nu)$ (1) и $\text{Im}[1/\epsilon(\nu)]$ (2), полученные из спектров отражения рис. 2, 3 с помощью преобразований Крамера—Кронига. $E \perp C$ (а), $E \parallel C$ (б).

ма, имеющие позиционную симметрию $4e$ (по Вайскопфу), вносят доминирующий вклад в энергию колебаний $A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$ и дают две активные в ИК-спектре моды. Ионы кислорода $O1$ (кислород купратных плоскостей; см. обозначения на рис. 6) активны только в ИК-спектре, так как определяют колебания $A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$. С учетом отмеченного выше свойства моды B_{2u} колебанию ионов кислорода $O1$ вдоль оси C кристалла соответствуют одна линия в спектре отражения в поляризации $E \parallel C$ и две двукратно вырожденные линии в поляризации $E \perp C$, соответствующие колебаниям ионов вдоль купратных плоскостей. Ионы кислорода $O2$, имеющие позиционную симметрию $4d$, дают колебания $B_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$, т. е. две активные в ИК-спектре моды.

Учитывая соотношения масс атомов, можно заключить, что линия,

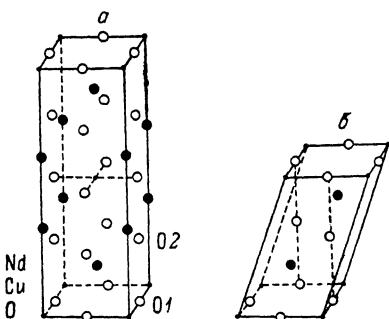


Рис. 6. Кристаллическая структура Nd_2CuO_4 (T' фаза).

а — элементарная ячейка, б — примитивная ячейка.

имеющая максимальные значения частот TO (LO)-фононов в поляризации $E \perp C$ 507 (583) см^{-1} , соответствует валентным колебаниям кислорода $O1$ купратных плоскостей симметрии в направлении, перпендикулярном оси C кристалла, так как кислород имеет минимальную массу. Аналогично линия 517 (575) см^{-1} в спектре с $E \parallel C$ определяется колебанием кислорода $O2$ вдоль оси C кристалла (мода A_{2u}). Линии, имеющие минимальные энергии в спектрах обеих поляризацій, определяются доминирующим вкладом наиболее тяжелого атома неодиима: 133 (141) см^{-1} в поляризации $E \perp C$ (мода E_u) и 137 (145) см^{-1} в поляризации $E \parallel C$ (мода A_{2u}). В таком случае единственную оставшуюся линию в спектре $E \parallel C$ следует отнести к деформационным колебаниям кислорода купратных плоскостей вдоль оси C . Две линии 349 (434) и 307 (337) см^{-1} в спектре с $E \perp C$ заведомо также относятся к деформационным колебаниям кислородов $O1$ и $O2$. Конкретное их отнесение затруднено в силу их близкого спектрального положения. Однако дополнительные исследования проводящих монокристаллов, легированных Се, показали, что интенсивность

линии 349 (434) см^{-1} уменьшается в первую очередь при введении свободных носителей в кристалл. Так как известно, что свободные носители находятся в купратных плоскостях, логично предположить, что именно эта линия определяется колебанием кислорода O1. В таком случае линия 307 (337) см^{-1} должна быть отнесена к деформационным колебаниям кислорода O2 симметрии E_u .

Таблица 2

Результаты теоретико-группового анализа нормальных мод в Nd_2CuO_4 (T' фаза) [8]

Атом	Позиция по Вайскопфу	Симметрия мод
Cu	2a	$A_{2u} + F_u$
O1	4c	$A_{2u} + B_{2u} + E_u$
O2	4d	$A_{2u} + E_u + B_{1g} + E_g$
Nd	4e	$A_{2u} + E_u + A_{1g} + E_g$

Активность мод

Акустические	$A_{2u} + E_u$
ИК	$2A_{2u} + 4E_u$
КР	$A_{1g} + B_{1g} + 2E_g$
Молчащая	B_{2u}

Средний эффективный заряд ионов кислорода. На основании поляризационных измерений спектров отражения и расчета TO - и LO -частот нормальных колебаний можно получить информацию об эффективных зарядах колеблющихся атомов и степени ионности межатомной связи. Известны по крайней мере два способа определения эффективных зарядов. Формула для разности квадратов LO - и TO -частот, полученная в [10], соответствует приближению жестких ионов и основана на расщеплении LO и TO полярных колебательных мод вследствие кулоновского взаимодействия ионов

$$\sum_i (v_{iLO}^2 - v_{iTO}^2)_\alpha = (\epsilon_\alpha V)^{-1} \sum_k (Ze)_{ka}^2 / m_k, \quad (1)$$

где ϵ_α — диэлектрическая проницаемость вакуума; V — объем кристалла, по которому суммируются отношения зарядов $(Ze)_{ka}$ к массе m_k всех k -х атомов кристалла; α — направление поляризации.

Учитывая, что масса атомов кислорода значительно меньше масс остальных атомов Nd_2CuO_4 , в данную формулу вносят доминирующий вклад моды, связанные с кислородом. Таким образом, формула (1) дает средний эффективный заряд атомов кислорода для каждой из поляризаций света в приближении жестких ионов. Существенно, что полученный таким образом заряд, деленный на валентность атома, позволяет оценить ионность межатомной связи.

Второй способ определения эффективного среднего заряда атомов включает поляризуемость внутренних оболочек атомов, т. е. учитывает ϵ_∞ . В этом случае он равен заряду Ze формулы (1), умноженному на $\sqrt{\epsilon_\infty}$. Мы используем именно приведенные выше соотношения для среднего эффективного заряда ионов кислорода, так как они наиболее часто используются в [11, 12], что позволяет приводить сравнение с результатами других авторов. Кроме того, иные способы расчета среднего эффективного заряда дают результаты, несущественно отличающиеся от полученных по формуле (1) — примерно на 10 % [13].

Расчет ϵ_∞ проводился из спектров отражения $R(\nu)$ (рис. 2) в области волновых чисел ν от 3000 до 5000 см^{-1} по формуле $\epsilon_\infty = [(1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R})]^2$. Эти частоты существенно больше частот оптических фононов и в то же время меньше частот электронных переходов, что и требуется для расчета

ε_{∞} . Оказалось, что $\varepsilon_{\infty} \approx 4.2$ и 5.8 для спектров отражения в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ соответственно.

Было установлено, что в Nd_2CuO_4 эффективный средний заряд атомов кислорода, рассчитанный первым способом, т. е. по формуле (1), изотропен и составляет $(1.1 \pm 0.1)e$, где e — заряд электрона. Этот заряд конечно же не равен реальному заряду атома, так как не учитывает поляризуемость внутренних оболочек атомов. Тем не менее рассчитанный таким образом заряд представляет интерес в связи с тем, что позволяет оценить степень ионности межатомной связи. Оказалось, что в Nd_2CuO_4 , являющимся диэлектриком, как это видно из спектров отражения на рис. 2, 3, ионность связи составляет примерно 50 %. Реальный эффективный средний заряд атомов кислорода, рассчитанный с учетом поляризуемости внутренних оболочек (второй способ), также изотропен и близок к $2e$, расчет дает $(2.2 \mp 0.2)e$.

Список литературы

- [1] Hadjiev V. G., Kostadinov I. Z., Bozakov L. e. a. // Sol. St. Comm. 1989. V. 71. N 12. P. 1093—1097.
- [2] Абросимов Н. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 4. С. 194—196.
- [3] Burns G., Crawford M. K., Dacol F. H. e. a. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 10. P. 6717—6720.
- [4] Singh K. K., Gunguly P., Goodenough J. B. // J. Sol. St. Chem. 1984. V. 52. N 3. P. 254—273.
- [5] Tatarchenko V. A., Emel'chenko G. A., Abrosimov N. V. e. a. // Int. J. Modern Phys. B. 1989. V. 3. N 2. P. 289—302.
- [6] Oka K., Unoki H. // Jap. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 6. P. L937—L939.
- [7] Tokura Y., Takagi H., Uchida S. // Nature. 1989. V. 337. N 6205. P. 345—347.
- [8] Takagi H., Uchida S., Tokura Y. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 10. P. 1197—1200.
- [9] Burns G., Crawford M. K., Dacol F. H. e. a. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 10. P. 6717—6720.
- [10] Scott J. F. // Phys. Rev. B. 1974. V. 4. N 4. P. 1360—1366.
- [11] Gervais F., Echegut P., Bassat J. M. e. a. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 16. P. 9364—9372.
- [12] Gervais F. // Sol. St. Comm. 1976. V. 18. N 2. P. 191—198.
- [13] Eklund P. C., Rao A. M., Lehman G. W. e. a. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 3. P. 389—395.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
20 июля 1990 г.