

© 1992

ВЛИЯНИЕ БЕСПОРЯДКА В КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКЕ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_3O_x$ ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

М. В. Белоусов, И. В. Игнатъев, Н. В. Орехова, В. Ю. Давыдов

Экспериментально исследованы *сс*-поляризованные спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода и различной степенью упорядоченности кислородной подрешетки. Разработана модель динамики решетки и проведен расчет спектра и дисперсии колебаний вдоль оси *c* для кристалла $YBa_2Cu_3O_6$. Проведен анализ структуры спектров и идентифицированы полосы, обусловленные дефектами кислородной подрешетки. Обсуждается природа дефектных полос и их поведение в зависимости от степени разупорядоченности кислородной подрешетки.

Уже в ранних работах по исследованию спектров КРС кристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ были обнаружены «лишние» полосы, возникающие в кристаллах с дефицитом кислорода (см., например, [1⁻⁷]). Их появление в спектрах КРС объясняется нарушением правил отбора по волновому вектору фононов из-за дефектности решетки, обусловленной кислородными вакансиями, а также возникновением локальных или квазилокальных колебаний решетки. Эти полосы несут информацию как о природе дефектов, так и о спектре колебаний решетки, запрещенных в совершенном кристалле [8].

В данной работе исследованы *сс*-поляризованные спектры КРС, индуцированные кислородными вакансиями в кристаллах $YBa_2Cu_3O_x$. Мы выполнили также температурные измерения спектров, нагревая образец непосредственно лазерным излучением различной мощности. Для анализа полученных результатов мы построили модель динамики решетки и провели расчет спектра колебаний для кристалла $YBa_2Cu_3O_6$.

1. Методика и результаты эксперимента

Исследованные в данной работе кристаллы $YBa_2Cu_3O_x$ были выращены методом, описанным в [9], из раствора в расплаве $BaO + CuO$. Кристаллы отжигались в течение 6 дней в потоке кислорода при различных температурах в зависимости от требуемого содержания кислорода. Кристаллы имели максимальные размеры $3 \times 3 \times 0.1$ мм³ и обладали естественной зеркальной поверхностью.

Спектры КРС возбуждались аргоновым лазером ЛГН-503 ($\lambda = 488$ нм) и измерялись спектрометром, созданным на базе двойного монохроматора *U-1000* (Jobin—Yvon) с голографическими решетками 1800 штр./мм. Спектрометр снабжен разработанной нами микроприставкой, позволяющей визуально контролировать состояние исследуемой поверхности образца и проводить юстировку осветительной системы. Полное увеличение микроскопа составляло 60 \times , увеличение на входной щели спектрометра 8 \times . Рассеянный свет регистрировался охлажденным ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов.

Образец помещался в кювету, через которую продувался гелий для устранения КРС от воздуха. Мощность излучения на образце составляла 10—80 мВт в пятне

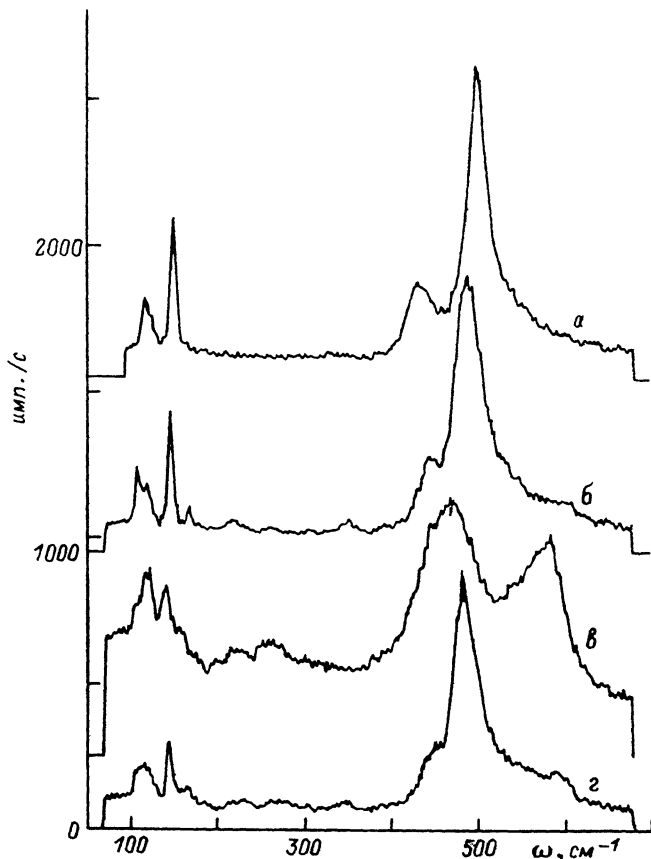


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, измеренные в сс-поляризации.

а — образец 1, $x \approx 6.9$, $T \approx 50^\circ\text{C}$; *б* — образец 2, $x \approx 6.5$, $T \approx 50^\circ\text{C}$; *в* — образец 2, нагретый лазерным излучением (75 мВт) до $T \approx 250^\circ\text{C}$; *з* — образец #2 после лазерного нагрева, $x \approx 6.4$, $T \approx 50^\circ\text{C}$.

диаметром ≈ 50 мкм. Температура образца оценивалась по соотношению стокс/антистоксовых компонент рассеяния.

Управление спектрометром осуществлялось ЭВМ IBM-PC/AT через специально разработанную микропроцессорную плату SPMETR/1. Накопление и численная обработка данных проводились с помощью интегрированного пакета программ SPLAB.¹ Время накопления спектра в диапазоне частот от $50\text{--}700\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 5 см^{-1} составляло 12 мин.

Мы провели измерение спектров большого количества кристаллов, различающихся как содержанием кислорода, так и условиями их отжига. Типичный вид получаемых спектров показан на рис. 1, 2.

В спектре кристалла с большим содержанием кислорода ($x = 6.9$; рис. 1, *а*) наблюдаются только четыре узкие линии, соответствующие колебаниям решетки вдоль оси *c* кристалла с симметрией A_g , разрешенным в спектре совершенного кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. При уменьшении содержания кислорода в спектрах появляются дополнительные («лишние») полосы (рис. 1, *б–з*), которые мы будем называть дефектными. Интенсивность этих полос возрастает с уменьшением содержания кислорода и увеличением температуры кристалла, что позволяет

¹ Пакет разработан Е. Э. Верниковским.

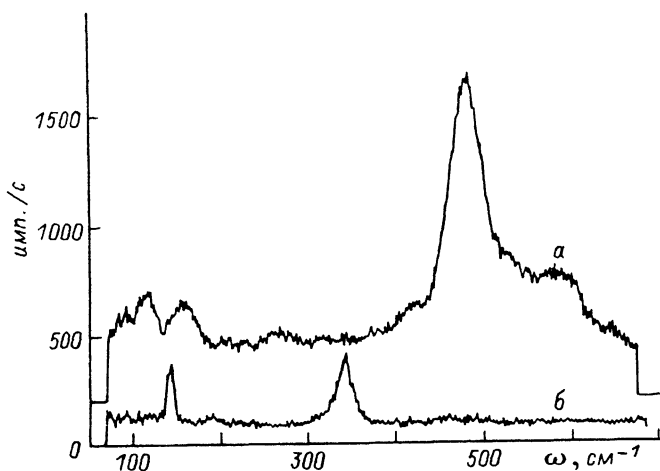


Рис. 2. Спектры КРС закаленного монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$.
a — *сс*-поляризация, *б* — *аб*-поляризация.

приписать их рассеянию, индуцированному кислородными вакансиями. При лазерном отжиге образца происходят необратимые изменения в спектре (ср. кривые *б* и *г* на рис. 1), заключающиеся в том, что интенсивность дефектных полос не уменьшается до первоначальной величины. Спектральное положение дефектных полос мало изменяется с уменьшением содержания кислорода.

На рис. 2 показаны спектры КРС тетрагонального кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \approx 6.4$) в двух разных поляризациях, полученные от одной точки кристалла. Следует обратить внимание на следующее. В *аа*-поляризации спектр КРС близок к спектру совершенного кристалла: наблюдаются узкие полосы, соответствующие разрешенным колебаниям плоскости $\text{Cu}(2)-\text{O}(2,3)$, и практически отсутствуют дефектные полосы. В то же время в *сс*-поляризации разрешенные линии сильно уширены, а дефектные полосы имеют заметную интенсивность, что характерно для кристалла с большим количеством дефектов.

Анализ измеренных нами спектров КРС показывает, что вид спектра существенно зависит не только от содержания кислорода, но и от режима термообработки образца, в частности от давления кислорода, температуры, времени отжига и скорости охлаждения образца. Для закаленных образцов, получающихся при быстром охлаждении от температуры отжига ($\approx 500^\circ\text{C}$) до комнатной, характерен спектр с большим количеством дефектных полос, достаточно интенсивной полосой с максимумом 590 см^{-1} и значительно уширенными основными полосами. Тщательный отжиг образцов с последующим медленным охлаждением приводит к сужению основных полос, а также к значительному уменьшению интенсивности и перестройке структуры дефектных полос.

Отмеченные особенности спектров будут обсуждаться подробно ниже при сопоставлении их с результатами расчетов.

Наши результаты в целом хорошо согласуются с полученными ранее результатами [1-7, 10], отличаясь от них лучшим отношением сигнал—шум на низких частотах.

2. Динамическая модель

Существующие динамические модели непригодны для детального анализа измеренных спектров, поскольку даже в лучших из них [11] расхождение между измеренными и вычисленными частотами достигает 70 см^{-1} . Поэтому мы раз-

Позиции 0(5), не отмеченные на рисунке, расположены посередине между ионами Cu (1) в направлении x .

работали свой вариант модели динамики $YBa_2Cu_3O_6$ в рамках простой оболочечной модели. Мы ограничились расчетом колебаний решетки только вдоль оси c , поскольку именно они формируют исследованные нами спектры КРС. Такое ограничение задачи позволило сократить число параметров, необходимых для описания ближкодействия, а также избежать трудностей, связанных с сильной анизотропией физических свойств кристаллов $YBa_2Cu_3O_x$.

В силу симметрии решетки колебания, поляризованные вдоль и поперек оси c , не взаимодействуют между собой, если их волновой вектор лежит в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна (000), (100) или (110). Поэтому в этих точках зоны колебания вдоль оси c и вдоль осей a , b можно рассматривать независимо. Такой расчет позволяет получить не только вид колебаний в указанных точках зоны Бриллюэна, но и вычислить примерный ход дисперсионных зависимостей для фононов и плотность поляризованных вдоль оси c колебаний различных подрешеток.

Мы построили динамическую модель и провели подгонку параметров только для кристалла $YBa_2Cu_3O_6$, поскольку для него имеется значительно больше надежных экспериментальных данных, чем для $YBa_2Cu_3O_7$. Эксперимент показывает, что частоты основных полос в спектрах КРС плавно и не очень сильно изменяются при изменении содержания кислорода от $x=6$ до $x=7$. Поэтому можно ожидать, что результаты расчета, полученные для $x=6$, будут пригодны для анализа измеренных спектров КРС.

Взаимодействие между ближайшими соседями в нашей модели описывается пятью подгруппочными параметрами (табл. 1). Кулоновское взаимодействие определяется зарядами ионов (Z), оболочек (Y) и константами связи оств—оболочка k . При этом для описания ионов Cu и O, находящихся в разных позициях (1) или (2) (рис. 3), как показал расчет, требуются разные значения этих параметров. Для уменьшения количества подгруппочных параметров часть зарядов ионов была выбрана в соответствии с их валентностью. Некоторые из зарядов оболочек были также фиксированы, а варьировались соответствующие константы связи k . При

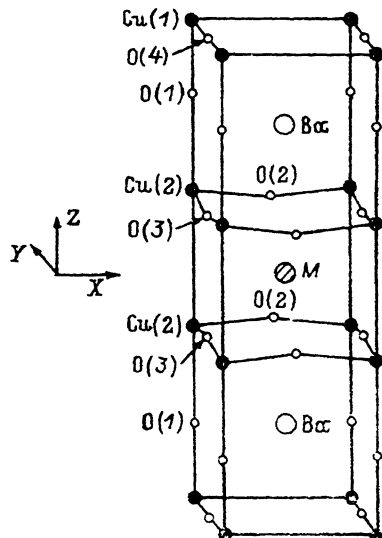


Таблица 1

Параметры оболочечной модели для кристалла $YBa_2Cu_3O_6$: A — константы ближкодействующего взаимодействия; Z , Y , k — заряды ионов и их оболочек, а также оболочечные силовые постоянные (V_a — объем элементарной ячейки). Индексом f отмечены значения параметров, которые были фиксированы при подгонке

Взаимодействие	$A (e^2/V_a)$	Ион	$Z (e)$	$Y (e)$	$k (e^2/V_a)$
Y—O (2, 3)	8.5	Y	2.17	0.0 ^f	∞
Cu (2)—O (2, 3)	—9	Cu (2)	2.0 ^f	—5.0 ^f	5800
Cu (2)—O (1)	23	Cu (1)	0.77	—1.6	—1350
Cu (1)—O (1)	182	O (2,3)	—2.0 ^f	—2.14	280
Ba—O (2, 3)	56	O (1)	—1.47	—6:3	710
		Ba	2.0 ^f	—15.0 ^f	10250

Измеренные [12, 14] и вычисленные параметры колебаний в центре зоны Бриллюэна. Смещения ионов приведены только для половины элементарной ячейки между плоскостями ионов Y и Cu (1)

Симметрия	Частота, см ⁻¹		Смещение							Сила осцилляторов	
	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	Y	Cu (2)	O (2)	O (3)	Ba	O (1)	Cu (1)	экс.	выч.
A_{2u}	105	101	.04	-.24	-.16	-.16	.05	.23	.27	1.7	.9
A_{1g}	110	110	.00	-.03	-.08	-.08	-.24	-.03	.00	.0	.0
A_{1g}	140	142	.00	-.33	-.16	-.16	.03	-.02	.00	.0	.0
A_{2u}	146	148	-.29	.11	.06	.06	-.06	.26	.23	2.8	2.0
B_{2u}	—	212	.00	.00	.50	-.50	.00	.00	.00	.0	.0
A_{2u}	215	219	-.26	-.07	.01	.01	.16	-.021	-.10	.4	.1
B_{1g}	340	332	.00	.00	.50	-.50	.00	.00	.00	.0	.0
A_{2u}	367	366	-.01	.15	-.44	-.44	.04	.07	-.05	2.0	1.6
A_{1g}	455	459	.00	-.10	.42	.42	-.02	-.32	.00	.0	.0
A_{1g}	480	484	.00	.06	-.20	-.20	.02	-.63	.00	.0	.0
A_{2u}	645	644	.02	.04	-.06	-.06	-.02	-.55	.30	.2	.1

Диэлектрическая проницаемость: $\epsilon_{\infty} = 3.7$ (экс.), $\epsilon_{\infty} = 2.55$ (выч.).

этом использовалась определенная корреляция между Y и k, характерная для оболочечной модели.

При определении значений параметров модели использовались частоты КР-активных колебаний [12], поперечных и продольных ИК-активных колебаний [13, 14] и акустических колебаний на границе зоны Бриллюэна с волновым вектором $q = (100)$ [15].

Полученные значения параметров приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание явно нефизичное отрицательное значение параметра k для иона Cu(1), соответствующее отталкиванию электронной оболочки от остова иона. Это указывает на ограниченность оболочечной модели, не позволяющей корректно описать взаимодействие ионов Cu(1)—O(1). Возможно, это связано с наличием существенного переноса заряда между этими ионами, уже обсуждавшегося другими авторами [16]. Аналогичный эффект возможен для пар ионов Cu(2)—O(2) и Cu(2)—O(3), однако в нашей модели он не проявляется, поскольку мы рассматриваем колебания поперек связей между этими ионами.

В табл. 2 приведены результаты расчетов для фононов центра зоны Бриллюэна. Смещения каждого иона вычислены как соответствующие компоненты собственных векторов колебаний, деленные на корень квадратный из отношения массы данного иона к массе кислорода. Силы осцилляторов вычислялись по формулам, приведенным в работе [14].

Видно, что расчетные и экспериментальные частоты колебаний отличаются менее чем на 10 см⁻¹. В то же время расчетные силы осцилляторов примерно в 1.5 раза меньше экспериментальных. Это различие обусловлено заниженным значением электронной поляризуемости, поскольку LO—TO расщепление колебаний воспроизводится хорошо. Необходимо отметить, что заниженное значение ϵ_{∞} характерно для оболочечной модели.

На рис. 4 показаны вычисленные нами дисперсионные кривые в направлении [100] и [110]. Там же приведены частоты фононов, полученные по данным нейтронной, ИК- и КР-спектроскопии. В области 200—400 см⁻¹ поведение расчетных дисперсионных зависимостей качественно согласуется с полученными из нейтронных данных. О количественном согласии говорить трудно в силу невысокой точности нейтронных данных, как это видно из сравнения их с данными ИК-

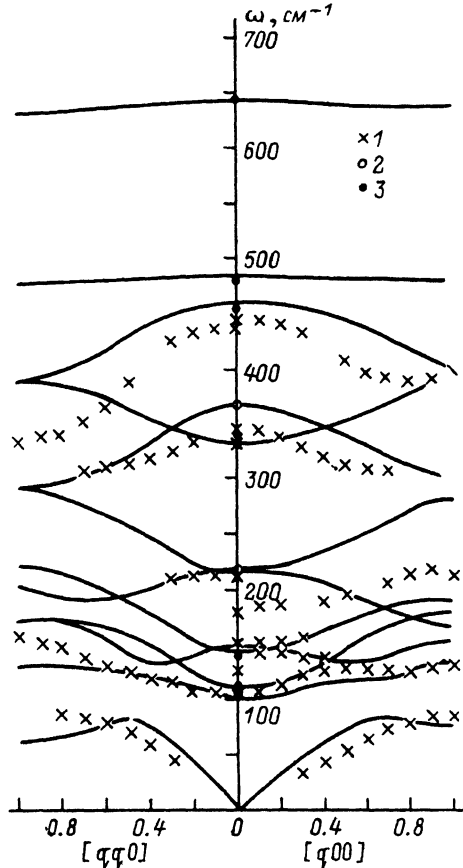


Рис. 4. Дисперсионные зависимости для частот фононов в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в направлениях $[q00]$ и $[qq0]$ в зоне Бриллюэна.

Сплошные линии — расчет, 1 — нейтронные данные [15], 2 — данные ИК-спектроскопии [14], 3 — данные КР-спектроскопии [12].

и КР-спектроскопии для фононов центра зоны Бриллюэна. В области до 200 см^{-1} сравнение нейтронных данных с расчетом затруднено из-за тесного расположения дисперсионных кривых.

Дисперсия частот фононов, распространяющихся вдоль оси c , не рассматривалась, поскольку известно, что она мала для большинства колебаний (за исключением акустических).

Полная плотность колебаний вдоль оси c (c -поляризованных колебаний) и плотности колебаний ионов в различных подрешетках показана на рис. 5.

3. Обсуждение результатов

Известно, что кислородная подрешетка в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ обладает высокой подвижностью (лабильностью). Подвижность обусловлена наличием в кристалле цепочек вакансий $\text{O}(5)$, параллельных цепочкам $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)$ и образующих «каналы», по которым кислород сравнительно легко мигрирует по решетке. Потеря кислорода приводит к образованию кислородных вакансий в цепочках $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)$ и появлению кислорода в позициях $\text{O}(5)$. При $x \leq 6.4$ подрешетка

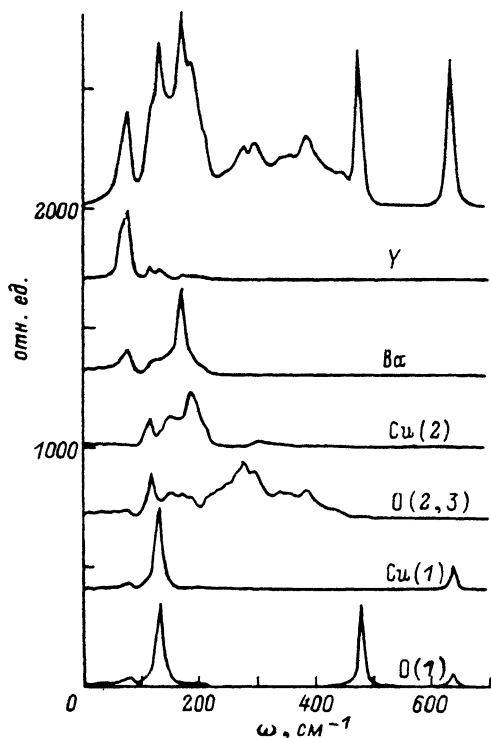


Рис. 5. Полная (вверху) и парциальные плотности колебаний различных подрешеток вдоль оси c .

O(4,5) полностью разупорядочивается, заселенности позиций O(4) и O(5) выравниваются и происходит переход от орторомбической к тетрагональной фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Появление вакансий O(4) может приводить к различным нарушениям динамики решетки совершенного кристалла, наиболее сильным для ионов, расположенных в непосредственной близости к вакансиям. Однако вакансии O(4) не нарушают локальную зеркальную симметрию решетки относительно плоскости $\text{Cu}(1)\text{—O}(4,5)$. Вследствие этого сс-поляризованный спектр КРС не должен содержать компонент, обусловленных колебаниями ионов O(4) и O(5). Небольшие отклонения от зеркальной симметрии, обнаруженные в работе [17], не должны приводить к заметному проявлению этих колебаний в силу того, что тензоры поляризуемости ионов O(4) и O(5) ориентированы вдоль связей их с ионами $\text{Cu}(1)$ и, следовательно, поперек оси с кристалла.

В спектрах КРС закаленных или нагретых образцов наблюдается дефектная полоса с максимумом $\approx 590 \text{ см}^{-1}$, особенности поведения которой нельзя объяснить наличием вакансий в подрешетке O(4). Ее частота находится в области провала в плотности фоновых состояний кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (рис. 5) и близка к частоте ИК-активных колебаний в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, в которых участвуют ионы O(1) и O(4). Она сильно поляризована: хорошо наблюдается в сс-поляризации и практически не видна в аа-поляризации (рис. 2). Интенсивность полосы изменяется от образца к образцу некоррелированным образом с изменением интенсивности других дефектных полос. Наконец, она резко возрастает при нагревании образца до сравнительно невысоких температур, при которых не происходит потери кислорода [10].

Отмеченные особенности поведения позволили авторам [2, 18] сделать обоснованное, на наш взгляд, предположение, что появление полосы 590 см^{-1} в спектре КРС обусловлено вакансиями мостикового кислорода O(1), которые приводят к резкой асимметрии решетки относительно плоскости $\text{Cu}(1)\text{—O}(4,5)$. В результате этого в спектре должны проявляться колебания парного с вакансией кислорода O(1). Возможность образования вакансий O(1) подтверждается также прямыми экспериментами [18]. Простые качественные соображения позволяют легко понять причину подвижности кислорода O(1) при нагревании кристалла. Расстояние между позициями O(1) и O(5) близко к расстоянию между O(4) и O(5). Частоты колебаний ионов O(1) и O(4) вдоль связи их с ионом $\text{Cu}(1)$ также близки. Поэтому следует ожидать, что энергии активации перескоков ионов O(1) и O(4) в позиции O(5) будут одного порядка величины.

Закалка кристалла приводит к замораживанию неравновесного для комнатной температуры распределения кислорода по различным позициям, при котором часть позиций O(1) остается незаполненной. В хорошо отожженном кристалле позиции O(1) практически полностью заполнены, о чем свидетельствуют прямые измерения [18] и малая интенсивность полосы 590 см^{-1} , и остаются лишь вакансии O(4).

При анализе природы дефектных полос в области $80\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ мы можем воспользоваться результатами численных расчетов. При этом мы будем предполагать, что частоты колебаний ионов, удаленных от плоскости $\text{Cu}(1)\text{—O}(4,5)$, мало изменяются при образовании вакансий O(4).

Фактически мы рассматриваем следующую модель (модель светящихся дефектов). Вакансии O(4) не вносят никакого возмущения в колебания решетки, но изменяют сс-компоненту тензора поляризуемости связей и электронных оболочек ионов в окрестности дефекта. Это приводит к нарушению трансляционной симметрии и индуцирует КРС на колебаниях с ненулевым волновым вектором. Очевидно, что изменение поляризуемости одного иона приводит к появлению в КРС спектра локальной плотности колебаний этого иона. В случае ансамбля некоррелированных дефектов, принадлежащих одной подрешетке, в спектрах КРС должна проявляться плотность колебаний подрешетки.

Эта модель достаточно правдоподобна для ионов плоскости $\text{Cu}(2) - \text{O}(2, 3)$. Подтверждением этому может служить спектр на рис. 2, б. Малая ширина полос, соответствующих разрешенным колебаниям плоскости $\text{Cu}(2) - \text{O}(2, 3)$, и отсутствие дефектных полос в аа-поляризации говорят о слабом возмущении колебаний плоскости со стороны вакансий $\text{O}(4)$. Кроме того, это говорит о слабом возмущении аа- и bb-компонент тензора поляризуемости кристалла, в то время как возмущение сс-поляризуемости не мало.

В области $200 - 400 \text{ см}^{-1}$ заметную плотность имеют только колебания ионов $\text{O}(2, 3)$. Расчет парциальных плотностей с-колебаний в модели [11] для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ также показывает, что область частот $250 - 450 \text{ см}^{-1}$ практически полностью сформирована колебаниями ионов $\text{O}(2, 3)$. Это позволяет сделать вывод, что все дефектные полосы, наблюдаемые в сс-поляризованном спектре КРС в области $200 - 400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1), обусловлены колебаниями ионов $\text{O}(2, 3)$.

Спектр КРС нагретого образца (рис. 1, в) качественно похож на спектр плотности состояний $\text{O}(2, 3)$ (рис. 5), за исключением «лишней» полосы с максимумом $\approx 220 \text{ см}^{-1}$. Это можно объяснить разупорядочиванием кислородной подрешетки при нагревании, приводящим к образованию ансамбля некоррелированных светящихся дефектов. Главный дефектный пик с максимумом $\approx 270 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, индуцирован колебаниями с большим волновым вектором, генетически происходящими из ИК-активных колебаний A_{2u} с частотами 215 и 367 см^{-1} для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, а также колебаниями B_{2u} (рис. 4).

Образование вакансий мостикового кислорода $\text{O}(1)$ при нагревании кристалла приводит к коррелированному возмущению ближайших к ним ионов $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$. Спектр КРС, формируемый колебаниями этих ионов, в рамках модели светящихся дефектов можно вычислить по формуле

$$I(\omega) \sim \sum_{qj} \left| \sum_n \langle 0 | U_n | qj \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{qj}),$$

где $0 | U_n | qj$ — матричный элемент смещения иона n в фоновой моде qj (q — волновой вектор, j — номер дисперсионной ветви). Суммирование проводится по всем светящимся дефектам (в данном случае — по четырем) и по всей зоне Бриллюэна с условием, что фоновая частота ω_{qj} равна заданной частоте ω . Мы провели такой расчет и обнаружили, что в расчетном спектре имеется особенность, аналогичная наблюдаемой в спектре КРС на частоте 220 см^{-1} (рис. 1, в) и отсутствующая в спектре колебаний подрешетки $\text{O}(2,3)$. Это позволяет объяснить ее появление в спектре КРС образованием вакансий $\text{O}(1)$ при нагревании кристалла.

Спектры КРС как до, так и после лазерного отжига образца (рис. 6) отличаются от плотности колебаний $\text{O}(2, 3)$ наличием особенностей с частотами ≈ 220 и 350 см^{-1} . Мы предположили, что эти особенности обусловлены упорядочением вакансий $\text{O}(4)$. В пользу такого предположения говорит небольшая ширина особенностей, сравнимая с шириной основных полос в спектре кристалла хорошего качества. Электронографические данные [19] для кристаллов с содержанием кислорода $x = 6.5$ также указывают на образование сверхструктуры кристалла.

Мы рассчитали спектр КРС, формируемый колебаниями цепочки из нескольких ионов $\text{O}(2)$ (рис. 6, з), по формуле, аналогичной приведенной выше, предполагая, что упорядочение вакансий приводит к их кластеризации. Видно, что в расчетном спектре действительно появляются особенности на частотах, близких к наблюдаемым. Лазерный отжиг приводит к частичному разупорядочиванию кислородной подрешетки, что приводит к появлению полосы 270 см^{-1} .

В области $80 - 200 \text{ см}^{-1}$ колебания всех ионов решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ имеют плотность, существенно отличную от нуля. Кроме того, колебания ионов Ba, непосредственно связанных с ионом $\text{O}(4)$, могут существенно модифицироваться

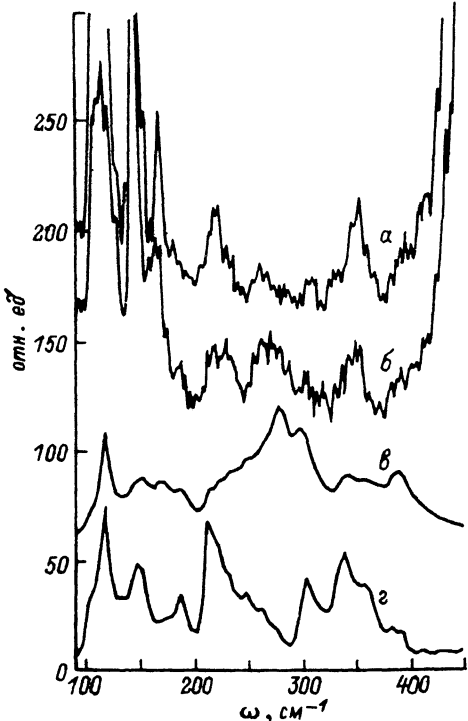


Рис. 6. Сравнение фрагментов сс-поляризованного спектра КРС, индуцированного кислородными вакансиями в кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, до (а) и после лазерного отжига (б) со спектром плотности колебаний одиночных ионов $\text{O}(2)$ (в) и цепочки пяти ионов $\text{O}(2)$ (г).

при образовании вакансии $\text{O}(4)$. Все это в совокупности с недостаточной точностью расчета дисперсии частот фононов в этой области спектра не позволяет нам однозначно идентифицировать дефектные полосы.

Необходимо отметить, что вид спектральных особенностей в области $80\text{--}200\text{ см}^{-1}$ достаточно сильно зависит от степени упорядоченности кислородной подрешетки. В хорошо отожженном кристалле структура спектра достаточно резкая: основные полосы имеют малую ширину, а дефектные полосы наблюдаются в виде отдельных максимумов (рис. 1, б). При лазерном отжиге эта структура несколько размывается (рис. 1, г). А при нагреве образца (рис. 1, в) или его закалке (рис. 2, а), когда происходит сильное разупорядочивание кислородной подрешетки, спектр КРС

становится похожим на спектр полной плотности колебаний решетки вдоль оси с кристалла (ср. с рис. 5).

4. Заключение

Проведенный анализ структуры спектров КРС позволяет установить природу наблюдаемых дефектных полос в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, а также обнаружить ряд проявлений упорядочивания кислородной подрешетки.

Высокочастотная полоса 590 см^{-1} , по-видимому, обусловлена вакансиями мостикового кислорода $\text{O}(1)$, приводящими к резкой асимметрии решетки относительно плоскости $\text{Cu}(1)\text{--O}(4, \delta)$ и проявлению в спектре КРС колебаний парного с вакансией кислорода $\text{O}(1)$. Вакансии $\text{O}(1)$ образуются при нагревании кристалла, а также при его закалке. В хорошо отожженном кристалле они практически отсутствуют.

Все дефектные полосы, наблюдаемые в сс-поляризованных спектрах КРС кристаллов с дефицитом кислорода в области $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$, индуцированы колебаниями ионов $\text{O}(2,3)$, поляризуемость которых возмущена вакансиями $\text{O}(4)$. При отжиге кристаллов происходит упорядочивание вакансий и их кластеризация, что обуславливает появление в спектре КРС дефектных полос на частотах 220 и 350 см^{-1} . Лазерный отжиг образца частично разрушает этот порядок, что обуславливает необратимые изменения в спектре КРС. Нагревание кристалла приводит к разупорядочиванию кислородной подрешетки, в результате которого спектр КРС в области $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ становится похожим на спектр с-поляризованных колебаний подрешетки $\text{O}(2, 3)$. Возникающие при этом вакансии $\text{O}(1)$ обуславливают появление в спектре КРС нагретого кристалла полосы 220 см^{-1} .

Вид спектральных особенностей в области $80\text{--}220\text{ см}^{-1}$ достаточно сильно зависит от степени упорядоченности кислородной подрешетки. Однако

идентификация отдельных дефектных полос затруднена. Отметим только, что в кристаллах с разупорядоченной кислородной подрешеткой эта область спектра КРС становится похожей на спектр полной плотности с-поляризованных колебаний.

Работа выполнена в рамках проектов № 502 и № 354 Научного совета по проблеме ВТСП.

Список литературы

- [1] Kirillov D., Collman J. P., McDevitt J. T., Yee G. T., Holcomb M. J., Bozovic I. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 7. P. 3660—3663.
- [2] McCarty K. F., Hamilton J. C., Shelton R. N., Ginley D. S. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N. 4. P. 2914—2917.
- [3] Баженов А. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Осипьян Ю. А., Тимофеев В. Б. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 47. № 3. С. 162—165.
- [4] Гончаров А. Ф., Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Подобедов В. Б. // *ЖЭТФ.* 1988. Т. 94. № 11. С. 321—327.
- [5] Белоусов М. В., Давыдов В. Ю., Карманенко С. Ф., Косоков О. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 48. № 5. С. 285—287.
- [6] Поносов Ю. С., Болотин Г. А., Гурин О. В. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 48. № 7. С. 380—383.
- [7] Белоусов М. В., Давыдов В. Ю. // *Сб. «Высокотемпературная сверхпроводимость»* / Под ред. А. А. Киселева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. В. 2. С. 29—54.
- [8] Belousov M. V., Ignatiev I. V., Orekhova N. V., Moshkin S. V., Vlasov M. Yu. // *Proc. of the IV Bilateral Soviet—German Seminar on High—Temperature Superconductivity.* St. Petersburg, October, 1991.
- [9] Мошкин С. В., Кузьмина М. А., Нардов А. В., Власов М. Ю. // *Сб. «Высокотемпературная сверхпроводимость»* / Под ред. А. А. Киселева. Л.: Машиностроение, 1990. В. 1. С. 61—189.
- [10] Burns G., Dacol F. H., Feild C., Holtzberg F. // *Solid State Commun.* 1990. V. 75. N 11. P. 893—896.
- [11] Kress W., Schröder U., Prade J., Kulkarni A. D., De Wette F. W. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 4. P. 2906—2909.
- [12] Macfarlane R. M., Rosen H. J., Engler E. M., Jacowitz R. D., Lee V. Y. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 1. P. 284—289.
- [13] Bazhenov A. V., Timofeev V. B. // *Physica C.* 1989. V. 162—164. P. 11.
- [14] Bauer M., Ferreira I. B., Genzel L., Cardona M., Murugaraj P., Maier J. // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. N 6. P. 551—554.
- [15] Pintschovius L., Pyka N., Reichardt W., Rumiantsev A. Yu. // *Proceedings of the third German—Soviet Bilateral Seminar on High—Temperature Superconductivity.* Karlsruhe, October 1990.
- [16] Batistic I., Bishop A. R., Martin R. L., Tesanovic Z. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. N. 10. P. 6896—6901.
- [17] Mustre de Leon J., Conradson S. D., Batistic I., Bishop A. R. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. N 5. P. 2422—2425.
- [18] Jorgensen J. D., Veal B. W., Paulicas A. P., Nowicki L. J., Grabtree G. W., Claus H., Kwok W. K. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 4. P. 1863—1877.
- [19] Werder D. J., Chen C. H., Cava R. J., Batlogg B. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 7. P. 5130—5133.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
30 марта 1992 г.