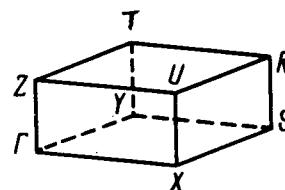
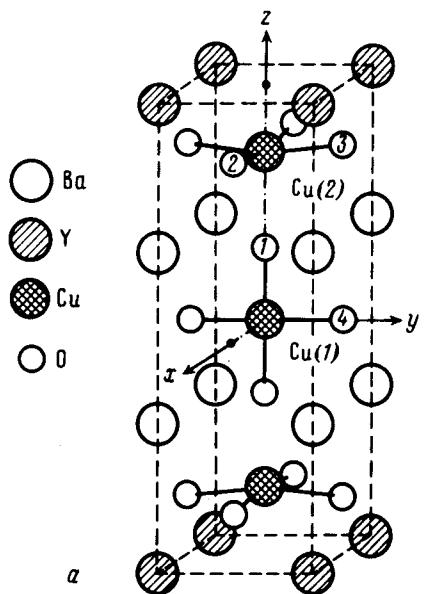


К ТЕОРИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Э.И.Рашба, Е.Я.Шерман

Выполнен качественный анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) света в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Приведены аргументы в пользу определяющей роли мостиков, соединяющих плоскости и цепочки, в формировании преимущественной поляризации кислородных A_g^- полос вдоль оси c .

К настоящему времени экспериментально исследовано КР света на кристаллах орторомбическойской (D_{1h}^1) и тетрагональной (D_{4h}^1) модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Измерения на керамиках позволили найти частоты колебаний и их предположительное отнесение, а на монокристаллах^{4–7} – исследовать поляризацию рассеяния и дать практическую классификацию колебаний. Теоретические работы пока отсутствуют. Количественная теория КР должна основываться на численных расчетах, весьма громоздких, так как в формуле для поляризуемости в качестве промежуточных состояний фигурируют десятки электронных зон. В такой теории физические механизмы неизбежно остаются в тени. Поэтому ощущается потребность в анализе тех качественных особенностей спектров КР (например, их поляризации), которые должны порождаться сильной анизотропией решетки, но не следуют из теоретико-групповых ограничений. В этом и состоит цель настоящей работы. Мы приходим, в частности, к выводу, что в спектре однофононного ($1ph$) КР большой вклад вносит мостиковый кислород О1 (рис. 1 a).



Структура элементарной ячейки согласно^{8, 9}
(a) и форма зоны Бриллюэна, Г – центр зоны
(b). Ось $z \parallel c$

Рассмотрим колебания ионов О, наиболее сильно взаимодействующих с носителями заряда. Кислород принадлежит к почти плоским слоям Cu(2) – O2 – O3 со слабой рябью ("dimpled") и цепочкам Cu(1) – (O1)2 – O4 с плоско-квадратной координацией (в плоскости bc). Результаты расчета зонного спектра приведены в¹⁰ и особенно подробно в^{11, 12}; последние работы выполнены для структуры рис. 1 a . Валентные состояния получаются гибридизацией Cu – 3d- и O – 2p-орбиталей. Вблизи максимума спектра (точки S, R, рис. 1 b) имеются три близкие зоны: две принадлежат плоскостям, одна – цепочкам. При $\delta = 0$ потолок этих зон выше уровня Ферми E_F на ≈ 2 эВ, с ростом δ это расстояние уменьшается.

Спектр плоскостей почти не диспергирует вдоль z , а цепочки — вдоль z и x . По парциальным плотностям состояний видно, что энергетические спектры плоскостей и цепочек почти независимы. При $E > E_F$ они резонируют между собой на грани $SXUR$. Из расщепления $0,1 \div 0,2$ эВ, вызванного взаимодействием плоскостей (рис. 1 в ¹²), следует, что интеграл передачи для "длинной" связи $\text{Cu}(2) - \text{O}1$ мостика $U \gtrsim 0,1$ эВ. Для коротких $p\sigma$ -связей интеграл передачи $V \sim 1$ эВ.

Вклад резонансных процессов в КР значителен, как следует из частотной зависимости по-перечника $\sigma(\omega)$ для некоторых полос ⁷. К этим процессам относятся переходы между состояниями i с $E < E_F$ и m с $E > E_F$ в валентных зонах. Учитывая значительную ширину уровней, мы воспользуемся простейшей формулой

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) \propto (\partial/\partial Q)|P_{\alpha\beta}(\omega)|^2, \quad (1)$$

где

$$P_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{im} \langle i | M_\alpha | m \rangle \langle m | M_\beta | i \rangle / (\omega_{mi}^2 - \omega^2) \quad (2)$$

тензор электронной поляризуемости, Q — нормальная координата фонона, α и β — декартовы координаты, M — дипольный момент. Рассмотрим вклад в $\sigma(\omega)$ от цепочек и плоскостей раздельно.

1. Медно-кислородные цепочки. Здесь полагаем $\delta = 0$ (т. к. при $\delta > 0$ заполнение позиций $\text{O}4$ уменьшается и цепочки разрушаются). Симметрия D_{2h} допускает в КР кислородные колебания A_g , B_{2g} и B_{3g} , связанные с $\text{O}1$. Экспериментально доминирует фонон A_g ($\approx 500 \text{ см}^{-1}$) в поляризации zz ; соответствующее ему Q_A — контрафазное смещение двух ионов $\text{O}1$. Ниже ограничимся этим колебанием.

В приближении сильной связи матричные элементы оператора M_α отличны от нуля, лишь если электрон переходит между ионами O и Cu . При $E \gtrsim E_F$ (m -состояния) преобладает вклад орбиталей $d_{y^2-z^2}$ ¹¹ и гибридизованных с ней функций, четных относительно отражения в плоскости $z=0$ вследствие точной σ_h -симметрии. Большое $\langle i | M_\alpha | m \rangle$ может возникнуть за счет σ_h — нечетных $\text{O}1-p_z$ -состояний. Они не гибридизуются с Cu , если их энергия лежит вблизи E_F . Такой вклад в парциальную спектральную плотность $\text{O}1$, которой отвечает провал в парциальной плотности $\text{Cu}(1)$, согласно расчетам действительно существует (¹¹, рис. 4), он расположен ниже E_F на $1 \div 2$ эВ (примерно здесь же находится максимум плотности уровней O , определенной экспериментально ¹³). Матричные элементы, соответствующие резонансным переходам между этими i - и m -состояниями, велики, т. к. содержат перекрытие σ -типа между функциями $\text{Cu}(1) - d_{y^2-z^2}$ и $\text{O}1-p_z$, причем производные от них по Q_A также велики. Это обеспечивает большое $P_{zz}(\omega, A_g)$. Напротив, $P_{xx}(\omega, A_g)$ и $P_{yy}(\omega, A_g)$ малы из-за слабого перекрытия орбиталей $\text{Cu}(1) - d_{y^2-z^2}$ с $\text{O}1-p_x$ и $\text{O}1-p_y$. Различие усиливается для поперечников $\sigma \propto P^2$.

2. Медно-кислородные плоскости. Анализ плоскостей более сложен. При $\delta = 0$ симметрия отдельно взятой плоскости — C_{2v} , но если пренебречь: 1) рябью, 2) аксиальным полем Y и Ba , и 3) влиянием мостиков $\text{Cu}(2) - \text{O}1$, она повышается до D_{2h} . При этом $1ph$ КР запрещено во всех поляризациях. Следовательно, оно возникает вследствие наличия этих возмущений (а также дефектов), а это делает очень трудным выделение доминирующего механизма КР. Задача не упрощается при повышении симметрии до D_{4h} , что справедливо при $\delta = 1$ и, по-видимому, допустимо при $\delta = 0$, т. к. постоянные решетки $b \approx a$.

В спектре КР наблюдаются интенсивная полоса B_{1g} ($\approx 335 \text{ см}^{-1}$), поляризованная в x, y -плоскости в D_{4h} , и полоса A_g ($\approx 435 \text{ см}^{-1}$) с преобладающей zz -поляризацией (в D_{2h} и D_{4h}). По указанной выше причине трудно сделать определенное заключение о механизме поляризации A_g -полосы. Однако физические соображения подсказывают интересную возможность. Особенность этого "кислородного" A_g -колебания состоит в том, что в нем участвуют также ионы $\text{Cu}(2)$, колеблющиеся вдоль z и модулирующие длину σ -связи

$\text{Cu}(2) - \text{O}1$. Электронная плотность на ней значительна. Это следует из значительной величины $U > 0,1$ эВ в условиях близости к резонансу плоскость – цепочка и сильного смешивания орбиталей $d_{x^2} - y^2$ и $d_{3z^2} - r^2$, из рис. 2 и 4 работы ¹⁰, и из различия силовых констант $\text{Cu}(2) - \text{O}1$ и $\text{Cu}(1) - \text{O}1$ всего в 3 раза ¹. При таком подходе большое поляризационное отношение для плоскостной для цепочечной A_g -полос имеет общее происхождение – оно связано с мостиковым кислородом O1.

Высокое отношение интенсивностей B_{1g} и A_g в $\perp z$ -поляризации можно связать с тем, что O2 и O3 ионы колеблются в B_{1g} контрафазно (а Cu(2) покойится), а в A_g синфазно. При таком колебании ионов O в двойном слое между Y и Ba изменение электронных амплитуд на них Δb в B_{1g} больше, чем в A_g . Грубая оценка дает $(\Delta b/Q)_B \sim 2(\Delta b/Q)_A$, причем из отношения масс нормальных мод следует $Q_B \approx 2Q_A$. Тогда согласно (1) и (2):

$$\sigma_{\perp z}(B_{1g}) / \sigma_{\perp z}(A_g) \sim (1/Q_B)(\Delta b)_B^2 / (1/Q_A)(\Delta b)_A^2 \sim 10. \quad (3)$$

Оценка крайне груба, но можно надеяться, что она правильно отражает основную причину высокой интенсивности колебания B_{1g} .

3. Двухфононные ($2ph$) спектры. В теории электрон-фононного взаимодействия в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ обычно акцентируется особая роль фононов точек S и R, в частности "дырокальной" моды. Они проявляются в $2ph$ -спектрах КР, которые в отличие от $1ph$ -спектров разрешены уже в модели плоской сетки $\text{Cu}(2) - \text{O}2 - \text{O}3$. Поэтому теория $2ph$ -спектров в известном смысле проще теории $1ph$ -спектров КР. Обертоны либо составные тоны фононов точек S и R присутствуют во всех поляризациях, в частности B_{1g} . Сообщение о наблюдении $2ph$ -спектров КР, преимущественно в La_2CuO_4 , содержится в ¹⁴.

Мы благодарны В.Д.Кулаковскому и В.Б.Тимофееву за детальное обсуждение экспериментальных данных.

Литература

1. Stavola M., Krol D.M., Weber W. et al. Phys. Rev., 1987, **B36**, 850.
2. Yamanaka A., Minami F., Watanabe K. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, **26**, L1404.
3. Liu R., Merlin R., Cardona M. et al. Sol. St. Comm., 1987, **63**, 839.
4. Кулаковский В.Д., Мисочки О.В., Тимофеев В.Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, 460.
5. Александров И.В., Быков А.Б., Гончаров А.Ф. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 184.
6. Баженов А.В., Гаспаров Л.В., Кулаковский В.Д. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 162.
7. Liu R., Thomsen C., Kress W., et al. Preprint, 1987.
8. Beech F., Miraglia S., Santoro A., Roth R.S. Phys. Rev., 1987, **B35**, 8778.
9. Beno M.A., Soderholm L., Capone D.W. et al. Appl. Phys. Lett., 1987, **51**, 57.
10. Mattheiss L.F., Hamann D.R. Sol. St. Comm., 1987, **63**, 395.
11. Massidda S., Yu J., Freeman A.J., Koelling D.D. Phys. Lett., 1987, **A122**, 198.
12. Yu J., Massidda S., Freeman A.J., Koelling D.D. Phys. Lett., 1987, **A122**, 203.
13. Johnson P.D., Qui S.L., Jiang L. et al. Phys. Rev., 1977, **B35**, 8811.
14. Lyons K.B., Fleury P.A., Schneemeyer L.F., Vasquezak J.V. Phys. Rev. Lett., 1988, **60**, 732.