

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Сверхпроводимость купратов — взгляд на некоторые спектроскопические и структурно-химические аспекты проблемы

Я.С. Бобович

Проанализированы результаты изучения ВТСП с помощью стационарной и временной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния, а также метода квантовых биений. Структура купратов с цепочечной медь-кислородной подсистемой рассмотрена с привлечением представлений о донорно-акцепторном взаимодействии между партнерами химической связи и о волнах зарядовой плотности. Обоснован смысл и обозначены пути использования в экспериментах по ВТСП методов вынужденного и гиперкомбинационного рассеяния, а также низкочастотной акустической спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния.

PACS numbers: 74.72.-h, 74.90.+n

Содержание

1. Введение (973).
 2. Исходные посылыки исследований сверхпроводящих купратов (974).
 3. Подробности эксперимента (977).
 4. Фононный механизм процесса ВТСП (979).
 - 4.1. Общие сведения о структуре купратов.
 - 4.2. Структурно-химический подход к ВТСП.
 - 4.3. Сопоставления с квазиодномерными полупроводниковыми и проводящими системами.
 - 4.4. Феномен высокочастотных полос и другие эффекты в КР.
 - 4.5. Высокая поляризуемость кислорода как причина ВТСП.
 - 4.6. Доменная структура некоторых купратов.
 - 4.7. Перенос заряда в некоторых купратах.
 - 4.8. К вопросу о роли ангармоничности колебательных мод и неадиабатичности состояний в ВТСП.
 - 4.9. О коллективных модах в спектрах цепочек.
 5. Распределение и движение кислородных вакансий, их взаимодействие с кристаллической решеткой (991).
 6. Квантовые биения в физике ВТСП (994).
 7. Целесообразность, перспективы и пути использования новых методов спектроскопии КР (996).
 8. Заключение (997).
- Список литературы (998).

1. Введение

Большая история исследований обычной (условно выражаясь, низкотемпературной) сверхпроводимости,

наблюдаемой в чистых металлах и их сплавах, общеизвестна. Новый мощный стимул в своем развитии это фундаментальное направление физики и техники получило в 1986 г., когда были открыты материалы принципиально другого типа — купраты, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) [1]. Среди них вскоре удалось обнаружить соединение такого состава, чья критическая температура перехода T_c оказалась заметно выше, чем у азота [2], что существенно упростило эксперимент и открыло весьма впечатляющие перспективы разнообразных инженерных приложений (см., например, [3]). К настоящему времени в области ВТСП выполнено не менее десятка тысяч работ, проведено множество конференций, симпозиумов и семинаров, создан ряд новых периодических изданий, а по избранным вопросам написано большое число обзоров и монографий. Все это сопоставимо с бумом, наблюдавшимся в середине 60-х – 70-х годов в нелинейной оптике и спектроскопии.

В связи с проблемами ВТСП сразу же был использован обширный арсенал известных технических средств и методов изучения вещества. Среди них одно из важных мест заняла спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) в своем резонансном спонтанном варианте. Избранным вопросам данного направления посвящен предлагаемый обзор. При этом автор ограничивается рассмотрением процессов рассеяния на фононах, а результаты исследований другими физическими методами привлекает лишь в той мере, в какой они требуются для решения главной задачи. Кроме того, последовательно проводится принцип анализа спектроскопического материала в сопоставлении со структурно-химическими особенностями самих купратов и их предполагаемой интерпретацией.

Я.С. Бобович. ГОИ им. С.И. Вавилова,
199164 С.-Петербург, Васильевский остров,
Менделеевская линия 1, Россия

Статья поступила 23 июля 1996 г., после доработки 24 апреля 1997 г.

Нет ничего удивительного в том, что для суждения о физике ВТСП до сих пор применяется традиционный метод спонтанного КР: он позволяет получать насущно необходимые сведения о фоновых состояниях системы. Странно, однако, что вне поля зрения оказались другие механизмы и варианты процесса КР, такие как когерентные, вынужденные и протекающие с участием трех фононов, а не двух, как обычно. Между тем они являются источником новой научной информации, что пытался показать автор обзора.

Обзор построен следующим образом. После введения в разделе 2 в сжатой форме рассматриваются специфика морфологии купратов и характер потенциала, действующего между некоторыми ионами. Специально подчеркивается роль ангармоничности колебаний. Дается также краткая сводка физических основ вибронной теории КР и нового метода квантовых биений, который уже нашел приложение к исследованию купратов.

В разделе 3 собраны данные, характеризующие особенности эксперимента. Особое внимание при этом обращено на целесообразность применения в качестве приемника рассеянного излучения купратами приборов с зарядовой связью.

Раздел 4 (самый обширный по объему) посвящен рассмотрению ряда специфических черт фононного механизма ВТСП. При этом центральное место в данном разделе, безусловно, занимает предложенная и качественно обоснованная применительно к купратам с цепочечной медь-кислородной подсистемой концепция донорно-акцепторного взаимодействия. Это позволило "перекинуть мост" между результатами для купратов и квазиодномерных полупроводниковых и проводящих систем и тем самым ввести в описание процесса ВТСП представление о коллективных модах в спектрах КР. Преимуществом такого подхода является естественный способ интерпретировать очень значительное электрон-фононное взаимодействие, присущее сверхпроводящим купратам, — факт, положенный в основу разных моделей ВТСП. Кроме того, в этом разделе автор коснулся вопросов доменной структуры некоторых купратов, феномена высокочастотных полос КР, роли ангармоничности колебательных мод, неадиабатичности состояний и др. Последнее свойство находится в прямой связи с рядом особенностей поведения купратов при изотопическом замещении ионов кислорода.

Очень большое внимание в литературе уделяется изучению процессов распределения и движения кислородных вакансий и их взаимодействию с кристаллической решеткой. Основной вклад в решение этой задачи внесли нетрадиционные методы спектроскопии КР с временным разрешением. Соответствующий материал стал содержанием раздела 5. Здесь, как представляется автору, самым интересным является эффект фотоиндуцирования запрещенных колебательных мод, наблюдаемый при совместном изучении спектров КР и ИК поглощения купратов.

Хотя метод квантовых биений еще "молод", а его приложение к проблемам ВТСП описано пока лишь в двух публикациях, автор обзора счел целесообразным кратко изложить уже полученные результаты, чему посвящен раздел 6. Причина заключается в том, что этот метод несет принципиально новую научную информацию, например, о временном развитии электрон-

фононного взаимодействия, что имеет первостепенное значение для всей физики ВТСП и для фононной спектроскопии в частности.

Наконец, в разделе 7 прогнозируются перспективы и пути использования в исследованиях ВТСП новых методов спектроскопии КР. Рассматриваются низкочастотная акустическая область КР, вынужденное КР в двух вариантах и гиперкомбинационное КР.

2. Исходные посылки исследований сверхпроводящих купратов

Значительный прогресс в понимании физической сущности эффекта сверхпроводимости в металлах связан с классической работой Бардина, Купера и Шриффера (БКШ) [4]. Безусловно, фундаментальное значение имеет тот факт, что в физику сверхпроводимости ими внесено важнейшее понятие куперовских пар, образованных возбужденными электронами с антипараллельными спинами, являющихся главными носителями заряда, энергия которых меньше энергии нормального состояния и пропорциональна величине $(\hbar\omega)^2$, где ω — колебательная частота, чем предопределяется изотопический эффект. Позже это понятие обобщили и перенесли на случай спаренных дырок. Точка зрения о дырочном механизме ВТСП является в настоящее время общепринятой.

Построенная в приближении слабого электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) теория БКШ покоилась на накопленном еще в те годы экспериментальном материале, и в частности, на результатах измерений T_c в изотопах ртути [5, 6], где было установлено важное соотношение $\delta T_c/T_c = -\alpha \delta M/M$, регламентирующее количественную связь между относительными изменениями T_c и массой M колеблющихся ядер. При этом оказалось, что коэффициент α равен 0,5. С другой стороны, согласно [4] температуру сверхпроводящего перехода можно записать в виде $T_c = 1,13\theta_D \exp(-1/\lambda)$, где λ — константа ЭФВ (слабо зависящая от M), а θ_D — дебаевская температура.

На первых порах возник соблазн распространить теорию БКШ и на описание процессов ВТСП в купратах. Но сразу же показалось сомнительным само предположение о малости ЭФВ в соединениях этого типа, что получило подтверждение во множестве прямых и косвенных экспериментов. Более того, был предложен ряд механизмов формирования значительных ЭФВ. Поэтому потребовались апелляция к модернизированной еще в работах [7, 8] теории, а также учет в виде конкретных динамических моделей ангармонических свойств реальных колебательных мод. Весьма значительный вклад в развитие последнего направления внесли авторы школы Н.Н. Боголюбова, которые в серии публикаций рассмотрели разные стороны проблемы (см., например, [9]).

В связи с задачей выявления природы ВТСП очень большое значение приобрели эксперименты по изотопическому эффекту, когда избранные ионы кислорода ^{16}O замещаются ионами ^{18}O . В ранних работах этого направления констатируется практически полное отсутствие подобного эффекта. И только проведенные в последнее время эксперименты показали, что в действительности дело обстоит иначе. Для примера сошлемся на авторов [10–14], которые сообщают, что в разных по составу

купратах величина α при кислородном изотопическом замещении может меняться значительно, выходя даже за пределы, предсказываемые теорией БКШ. Оказалось также, что эффект весьма критичен к технологии обогащения образцов изотопом кислорода, определяющей, какие именно кристаллографические позиции он занимает. Свой отпечаток на результаты измерений накладывают повышенная ангармоничность колебательных мод и неадиабатичность состояний, вследствие чего довольно трудно выделить отдельные вклады в изотопический эффект величин α и λ .

Таким образом, в целом возникает довольно запутанная картина. Ситуация может еще усложниться склонностью ряда купратов к образованию кластеров. Поэтому данные об изотопическом эффекте для суждения об истинном механизме ВТСП должны применяться крайне осторожно и лишь после скрупулезного анализа побочных влияний.

Весьма плодотворной в физике сверхпроводимости показала себя идея о существовании двухъямных потенциалов. В приложении к купратам они описывают движения апексных (мостиковых) атомов кислорода [15], что подтверждено измерениями тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей в [16]. Этот факт позволил к тому же внести ясность и в вопрос самой природы большой ангармоничности колебаний таких атомов кислорода, что было заложено в разные фононные модели ВТСП.

Происхождение двухъямного потенциала естественно сопоставить с наличием в системе структурно-фазовых нестабильностей, что уже отмечалось в литературе еще задолго до открытия феномена ВТСП, как чисто эмпирический факт. В случае купратов, скажем, имеющих состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, речь идет о переходе от тетрагональной к ромбической фазе для таких значений коэффициента x , при которых формируются сверхпроводящие свойства кристаллов.

Предложены статическое [17] и динамическое [18] феноменологические описания процесса возникновения таких нестабильностей. Общей их чертой является учет всегда имеющихся точечных дефектов кристаллической решетки, на которых локализуются новые фазы, но во втором варианте вводятся в рассмотрение флуктуации локальных состояний и их связь через ангармоничность колебаний. Считается, что "гостевая" и основная фазы отделены одна от другой достаточно низким потенциальным барьером, который может быть преодолен за счет энергии электронов и фононов. Соответствующие процессы названы "локальными структурными возбуждениями" (ЛСВ). Предполагается, наконец, что в сверхпроводящих материалах всегда имеется достаточное число ЛСВ, чтобы обеспечить переход от одной фазы к другой, т.е. тем самым реализовать и структурную нестабильность системы.

Важно подчеркнуть, что некоторые локальные состояния могут обнаруживаться и на макроскопическом уровне в объеме образца, чем определяются и многие свойства материала, такие, скажем, как его упругое поведение, возникновение напряжений и др. [19]. Поэтому обе теории не исключают возможность "замораживания" той или иной фазы, т.е. перевод ее в метастабильное состояние, особенно при низких температурах, а также образование мелкомасштабных кластеров. Последним обстоятельством не преминул воспользо-

ваться автор работы [20] при обсуждении вопроса об изотопическом эффекте в кристаллах купратов, чем, по его мнению, исключалась необходимость обращаться к экзотическим моделям ВТСП, не требующим участия фононов.

Как известно, купраты относятся к обширному классу соединений, которые называются слоистыми, поскольку они образованы "сэндвичами" из различных элементов. Такие соединения способны кристаллизоваться в виде близких по структуре и энергии так называемых политипов, чьи элементарные ячейки отличаются относительным смещением слоев, что резко сказывается на физических свойствах соединений и способствует формированию не только двухъямного, но и многоямного потенциала.

Со спектроскопической точки зрения и всей физики ВТСП очень важна ситуация, когда двухъямный потенциал возникает в результате снятия электронного вырождения высокосимметричных состояний посредством динамического эффекта Яна–Теллера, поскольку он по самой своей сути связан с гигантским ЭФВ и затрагивает главнейшие аспекты ВТСП, такие как механизм образования спаренных носителей и др. На данную тему выполнено множество экспериментальных и теоретических работ. Краткую сводку результатов наряду с библиографией по проблеме можно найти в статье [21].

Трактуя вопросы, связанные с ангармоничностью колебаний, до сих пор автор акцентировал внимание на ее специальном случае — на специфической форме действующего потенциала. Но в той или иной мере этим свойством обладают любые системы. Если иметь в виду в первую очередь твердые тела, то именно ангармоничностью определяется частотное смещение колебательных линий и полос, например, в спектрах КР под воздействием приложенного к образцам давления. Эксперимент и теория при этом показывают, что особенно ангармоничны движения поверхностных атомов и ионов. Эффект проявляется тем отчетливее, чем мельче частицы в масштабе 1–10 нм. Размерная зависимость T_c в частицах ряда металлов изучалась многократно, в том числе с точки зрения влияния на нее ангармоничности колебательных степеней свободы [22].

Пока речь также шла только о естественной ангармоничности — изначальном свойстве вещества. Но в некоторых условиях она может быть индуцирована мощным световым полем. Такова ситуация генерации вынужденного КР (ВКР), когда импульсы света раскачивают колебания столь большой амплитуды, что их ангармоничностью пренебречь уже нельзя [23]. Существенно также и другое — пространственная и временная когерентность таких колебаний, что позволяет высказать предположение о более или менее резком всплеске плотности носителей в момент генерации ВКР [24].

Таким образом, учет естественной и индуцированной ангармоничности колебательных мод представляется одним из важных исходных пунктов исследований по физике сверхпроводимости, и в частности, в связи с применением спектрографических методов. Поэтому дальнейшему изложению целесообразно предпослать сжатую сводку физических основ процесса КР.

В последние более чем три десятилетия повсеместное признание получила разновидность квантовой теории КР, предложенной в [25] и детализированной в [26].

Сущность ее состоит в синтезе двух разных подходов — последовательном учете вибронной структуры актуальной в рассеянии полосы поглощения, т.е. франк-кондоновского взаимодействия, с одной стороны, и представлений вибронной спектроскопии о смещении электронных состояний рядом неполносимметричных колебательных координат, с другой стороны.

Полная собственная функция при этом записывается в адиабатическом приближении. Коэффициент герцберг-теллеровской связи h_a непосредственно вводится в выражение для матричного элемента поляризуемости. В итоге всех операций последнее распадается на три члена (по обозначению авторов [25, 26] — A , B и C), которые поразному зависят от частоты возбуждающего света.

Реальный интерес представляют члены A и B . Они описывают интенсивность всех полносимметричных колебаний и тех неполносимметричных колебаний, которые активны в смещении, соответственно. Избирательное усиление первых из них происходит при резонансе с сильной разрешенной полосой поглощения, последних же в такой ситуации, когда возбуждение ведется внутри слабозапрещенной компоненты запрещенной полосы и она заимствует интенсивность из сильной полосы вибронно-связанного электронно-колебательного перехода. Член A может обусловить многофононные процессы рассеяния, обнаруживаемые в виде гаммы обертонов и составных тонов разного порядка. Вклад в рассеяние члена C мал, так как он связан с учетом вибронного взаимодействия нормального и возбужденного электронных состояний, а оно возможно лишь в очень редких случаях. Поэтому в рамках очерченной выше теории из рассмотрения выпадают некоторые колебательные моды.

Имеются и другие трудности ее использования, правда, не носящие принципиального характера. Это — ограниченность адиабатического приближения и необходимость брать в расчет взаимодействие различных колебательных координат, что приобретает особую остроту в случае купратов, поскольку такая связь осуществляется через ангармоничность.

Еще одна особенность вибронных представлений о процессе КР состоит в том, что они, строго говоря, применимы лишь к простым системам, которые образованы обычными молекулами или частицами малых размеров. Если же рассматриваются весьма протяженные системы вроде полимеров либо кристаллов, то полносимметричные колебания с их атрибутом — развитой структурой рассеяния высших порядков не должны вносить своего вклада в спектры КР. Это происходит потому, что ответственный за них член A обращается в нуль, поскольку при такой ситуации возбуждение "размазывается" по всей системе и практически неизменными остаются положение и сама форма потенциальных кривых нормального и возбужденного электронных состояний.

Однако множество экспериментальных результатов странным образом казалось бы противоречит такому выводу. Например, в спектре резонансного КР монокристалла CdS обнаружено девять обертонов одной из колебательных мод [27]. По версии Кардоны причиной такого парадокса является наличие в кристаллах локализованных состояний [28]. Они особенно вероятны в случае купратов. В дальнейшем будет показано, что дело обстоит именно так.

Структурная неоднородность купратов означает также сокращение периода идентичности в них, что неизбежно приводит к нарушению закона сохранения импульса, который строго выполняется лишь для протяженных кристаллов высокого качества. Вследствие этого в случае купратов должен сниматься запрет на колебания с $\mathbf{k} \neq 0$, где \mathbf{k} — волновой вектор фононов. Это может привести к тому, что некоторые спектральные линии приобретут одностороннее уширение. Такой эффект неоднократно наблюдался и получил адекватную, хотя и неоднозначную интерпретацию [29–31].

Подытоживая все изложенное выше, можно утверждать, что теория [25, 26] уже в первоначальном виде является подходящим инструментом изучения ВТСП, позволяя судить о правилах отбора и интенсивностях колебательных переходов, а следовательно, получать подчас уникальную информацию о структуре и морфологии соответствующих материалов. Важно и то, что сам метод резонансной спектроскопии КР передает одновременно свойства нормального и электронно-возбужденного состояний системы.

В предельно сжатом изложении метод квантовых биений состоит в следующем. В первоначальном его исполнении на образец (жидкость или твердое тело — кристалл, стекло) под некоторым углом друг к другу посылались два световых пучка накачки, образованные моноимпульсами от одного и того же лазера, причем их длительность τ подчинялась условию $\tau < 2\pi/\omega$, где ω — частота выбранной оптической моды. В зависимости от конкретного значения τ при этом перекрывалась весьма широкая область смещенных частот, начиная с самых низких — порядка малых долей обратного сантиметра до нескольких сотен обратного сантиметра, типичных для колебательных переходов. Очевидно, что верхняя граница доступных частот целиком определяется возможностями генерации сверхкоротких импульсов, т.е. чисто техническими обстоятельствами — наличием подходящих лазеров.

Под действием накачки в образце возбуждаются когерентные (в данном случае стоячие) упругие волны. Их когерентность обеспечивается перекрытием разных состояний уширенными сверхкороткими импульсами. Тем самым создается возможность интерференции таких состояний, результаты чего фиксируются в виде серии пиков при временной развертке спектров — так называемых квантовых биений с соответствующим периодом. Система опрашивается пробным импульсом той же длительности и от того же лазера, но с регулируемой временной задержкой. Так как последняя поддается плавному регулированию, то это дает возможность получать сигналы для различных фаз колебательных волн, инициируемых в образце. Отсюда возникло и другое название эффекта — внутриимпульсное вынужденное КР (акцентируем внимание на первом слове).

Квантовые биения можно возбудить и в однолучевом варианте. В принципиальном отношении такая схема эксперимента даже предпочтительней. Но в этом случае речь будет идти о генерации бегущих упругих волн. Обсуждаемые вопросы подробно освещены в обзоре [23].

Таким образом, создавая в среде в зависимости от конкретики эксперимента стоячие или бегущие упругие волны, световые импульсы на них и рассеиваются, что с известными оговорками формально вполне аналогично

процессу самофокусировки в обычном моноимпульсном ВКР, т.е. в обоих случаях происходит самовоздействие излучения через рассеивающую среду.

И без того непростая физика квантовых биений, наблюдаемых в прозрачных веществах, резко усложняется, если накачка производится внутри полос их собственного поглощения — в условиях резонанса. В такой ситуации сечение процесса КР входит в комплексное выражение, что неизбежно сказывается и на соответствующих правилах отбора [23]. Это обстоятельство очень существенно и при изучении данным методом купратов, с чем уже столкнулись экспериментаторы. Хотя теория этого вопроса уже рассмотрена в нескольких работах, ее отнюдь пока нельзя считать законченной и проблема правил отбора все еще находится "за кадром" и нуждается в дальнейшей разработке.

Итак, спектроскопия КР, понимаемая в широком смысле, в силу присущих ей возможностей уже превратилась в один из важнейших оптических методов изучения ВТСП. И хотя на эту тему опубликовано много обобщающих статей, представляется не лишним рассмотреть еще раз известные к настоящему времени результаты с учетом последних достижений в технике эксперимента, которые позволили проводить уникальные измерения кинетических характеристик процесса. Автор, конечно, отдает себе отчет в том, что сам выбор вопросов, освещенных в предлагаемом обзоре, до известной степени субъективен и определяется пристрастиями его составителя. Глубокие по сути и живые по форме изложения, к тому же охватывающие весьма широкий спектр проблем сверхпроводимости обзоры принадлежат В.Л. Гинзбургу и его ученикам. Поэтому уместно сослаться на последние из них [32–34].

3. Подробности эксперимента

Известно, что спектры СКР купратов и родственных им материалов ВТСП очень слабы. Это определяется в первую очередь чрезвычайно сильным поглощением света. Даже, например, образцы диэлектрической фазы купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ отличаются коэффициентом экстинкции 10^5 см^{-1} [35, 36]. По этой причине глубина проникновения возбуждающего света в образец крайне мала и обычно составляет около 150 нм. Кроме того, для всех спектров характерно наличие сплошного фона физического и аппаратного происхождения, особенно интенсивного вблизи возбуждающей линии. По указанным причинам успех эксперимента решается применением двойной или даже тройной монохроматизации света наряду с высокочувствительными приемниками и современными средствами регистрации спектров.

Что касается последних вопросов, то в практику изучения купратов уже начинают входить новые, очень перспективные для оптики и спектроскопии многоканальные приемники излучения, так называемые приборы с зарядовой связью (ПЗС, по англоязычной номенклатуре — CCD), представляющие собой многоэлементную полупроводниковую структуру, где измеряемой величиной является заряд [23].

К числу исключительно ценных технических характеристик ПЗС относятся практически нулевой уровень шумов, высокий квантовый выход с максимумом около 600 нм и широкий динамический диапазон. Все это стало основой для применения ПЗС в спектроскопии КР при

красном возбуждении, когда вещества сильно поглощают более коротковолновое излучение и обнаруживают интенсивную люминесценцию. По первому из названных признаков в такую категорию попадают как раз купраты.

Решающие преимущества ПЗС позволили авторам [37, 38] опустить уровень мощности возбуждения КР в купратах до менее 3 мВт, что очень важно, так как при этом ослабевает и побочное влияние падающего излучения на сами объекты исследования, выражающиеся в нагреве образца либо же в индуцировании в нем носителей. Последний же эффект корректней возбуждать с помощью независимого источника, чем достигается развязка обеих функций падающего излучения.

Другая возможность увеличения чувствительности определений основана на использовании традиционных приемников — ФЭУ либо же оптических многоканальных анализаторов (ОМА) в сочетании с усилителем изображения на основе микроканальных пластинок (МКП). Здесь очень важно иметь в виду, что при работе с последними возможны различные технические реализации эксперимента — одновременно применение нескольких МКП, чем достигается высокое и стабильное усиление.

Комплекс оригинальной высокочувствительной аппаратуры на основе ОМА и МКП, использованный, в частности, в связи с проблемой ВТСП, разработан авторами [39]. Большинство же других авторов для решения этой задачи применяют стандартную технику, правда, модернизированную в том или ином отношении (см., например, [40]).

Нельзя, однако, упускать из виду, что во всех вариантах аппаратуры речь идет о регистрации спектральных линий в отсутствие сплошного фона. Но именно в случае купратов фоновые спектры КР находятся на фоне, обязанном КР на электронах и люминесценции. Это обстоятельство накладывает предел пороговой чувствительности измерений дискретной части спектров.

Существует, однако, уже апробированный метод получения фоновых спектров КР купратов, свободный от мешающего действия фона последнего происхождения. Это возбуждение спектров в области прозрачности образцов с использованием лазера постоянного действия на кристалле YAG:Nd с длиной волны излучения 1,06 мкм и интерферометра с преобразованием Фурье в качестве оптического аппарата [41]. Правда, при этом утрачиваются преимущества резонансного варианта КР, скажем такие, как получение полной информации об актуальных переходах в электронном поглощении и некоторые другие.

До сих пор среди источников возбуждения КР в купратах названный выше имеет наибольшую длину волны падающего излучения. С коротковолновой части спектра крайнее положение занимает импульсный лазер на эксимере XeCl (308 нм), примененный недавно во временных измерениях протекания ВТСП [42]. Кроме того, в практику исследований вошли лазеры УФ излучения, генерируемого в непрерывном режиме, с длинами волн 325,0, 334,5, 351,1 и 364,8 нм [38]. Здесь рабочими средами служили смесь He-Cd и Ar^+ . Само собой разумеется, что подавляющее большинство результатов получено при возбуждении КР в видимом диапазоне линиями аргонового и криптонового лазеров или смеси этих газов.

С точки зрения экспериментатора важно, что метод спектров КР пригоден для зондирования весьма малых количеств вещества, оперируя к тому же небольшими площадями образцов. Последнее достигается с помощью микрообъективов [43]. Применение такой техники позволяет выделять на образцах световые пятна диаметром около 1 мкм, что в определенных ситуациях приобретает и большое принципиальное значение.

Объектами исследования по спектрам КР могут быть керамики, монокристаллы и весьма тонкие кристаллические пленки. Эксперименты с первыми из них обычно предпринимаются для получения предварительных данных, идентификации побочных фаз синтеза, мешающих интерпретации спектров, либо же, наконец, в тех случаях, когда возникают технологические трудности приготовления монокристаллов. В то же время путем исследования ориентированных монокристаллов и отчасти пленок удается получать принципиально важные сведения, необходимые для соотнесения наблюдаемых спектров со структурой ответственных за них центров рассеяния и симметрией колебаний. Кроме того, пленки интересны в связи с их применением в различных устройствах.

В связи с изложенным выше, по мнению автора, большого внимания особенно при исследовании керамики заслуживает применение техники иодных фильтров, которые ставятся перед входной щелью монохроматора для ослабления возбуждающей линии (514,5 нм) аргонного лазера [44]. Это приобретает большой интерес, если предметом исследования является низкочастотная акустическая область спектра, характеризующая субмикроскопическую структуру образцов, поскольку в случае купратов такая задача труднодоступна традиционному методу — рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами.

Общеизвестно, что в спектроскопии резонансного КР различных объектов и особенно полупроводников очень важное место занимает построение профилей возбуждения, т.е. зависимостей электрооптических характеристик спектров от частоты падающего излучения. Естественно, что данный прием нашел применение и при изучении ВТСП. Более того, он был распространен и на случай абсолютных сечений процесса КР [35, 36].

Измерения проводились, в частности, для полос купратов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Сравнимые данные были получены путем пересчета по формуле

$$S_{is}(\omega) = \frac{v}{(4\pi)^2} \left[\frac{\omega}{c} \right]^4 \left| \frac{d\varepsilon_{is}(\omega)}{dQ} \right|^2, \quad (3.1)$$

где i и s — направления поляризации падающего и рассеянного света, ω — частота возбуждения, v — объем элементарной ячейки, c — скорость света, ε_{is} — комплексный тензор диэлектрической проницаемости, Q — нормальная координата. Амплитуда смещения n -го атома записывалась как $Qe_n/(\hbar/2M_n\omega_{\text{ph}})^{1/2}$, где e_n и ω_{ph} — собственные векторы фонона и его частота. Учтены независимые данные для поглощения, отражения и преломления образцов¹.

Обращаясь к спектроскопии квантовых биений, напомним, что ее реализация возможна в двух вариантах — при однопучковой накачке либо же при накачке

двумя пучками, посланными в образец под определенным углом. Кроме того, для интенсификации эффекта в обоих вариантах используются не моноимпульсы, а их более или менее длинный пуч с корреляцией по фазе. По последнему пути, разумеется, пошли и авторы тех работ, в которых исследовался этот эффект в некоторых непрозрачных материалах, в том числе и в купратах [45–47].

Объектами проведенного в [45] исследования стали кристаллы висмута и сурьмы. Квантовые биения возбуждались по однопучковому методу. Применен лазер с модулированной добротностью, генерирующий скоррелированные по фазе импульсы. Длительность каждого из них составляла 70 фс, его энергия — 1,98 эВ, частота повторений — 100 МГц. Средняя мощность не превышала 5 мВт, чем практически исключался термический эффект. В более поздней работе других авторов показано, что в аналогичных условиях температура образца повышалась менее чем на 2 К. Чтобы избежать влияния накачки на пробное излучение и в конечном итоге на измеряемый сигнал, оба эти излучения были поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях. Длина волны накачки составляла 630 нм. Выходной сигнал представлял собой относительное изменение отражательной способности пленки. Спектральный прибор основан на преобразовании Фурье.

В существенных чертах аналогичная техника была применена и в работе по квантовым биениям в диэлектрической пленке купрата, работе, открывающей данное направление [46]. В ней измерялась модулированная относительная пропускательность пленки, причем для этой цели был использован оригинальный прием смещения, описанный в [48]. Авторы сообщают, что достигнутая ими пороговая чувствительность установки составляет 10^{-5} .

Важным усовершенствованием эксперимента, которое расширило его возможности, стало использование авторами [47] оптимизированного метода измерения сверхкоротких импульсов [48]. Тем самым пороговая чувствительность аппаратуры при измерениях сигнала была доведена до 10^{-7} , что позволило получить в [47] результаты большого принципиального значения, которые будут рассмотрены в одном из разделов обзора.

Довольно широкое распространение в связи с изучением динамики носителей, т.е. транспортных особенностей ВТСП и некоторых других ее проблем, получили традиционные методы временной спектроскопии КР, охватывающие диапазон от милли- до фемтосекунд, использующие, в частности, регулируемую задержку опрашивающего импульса. В экспериментах такого рода регистрируются не только спектры КР, но и люминесценция и спектры пропускания (поглощения). С методической точки зрения интересно, что в последнем случае в установке используются ПЗС [50].

На основе экспериментов, в которых регистрируемым сигналом были спектры КР, в [49] получена важная информация о движении и процессах упорядочения вакансий в глубине и на поверхности образцов. При этом авторами реализован метод накачки и опроса системы импульсами миллисекундной длительности. Удалось проследить за формированием добавочной плотности носителей, которые создавались в системе при облучении лазерами импульсного (во временном диапазоне около 0,6 нс) и непрерывного действия на азоте.

¹ Здесь и в дальнейшем в формулах будут использованы обозначения, принятые в оригинальных работах.

Таким образом, в целом можно констатировать многообразие технических средств, уже задействованных в исследованиях ВТСП с помощью различных методов спектроскопии КР. Тем не менее имеется еще много неиспользованных резервов. Автор счел целесообразным посвятить этому вопросу специальный раздел настоящего обзора.

4. Фононный механизм процесса ВТСП

4.1. Общие сведения о структуре купратов

Уже упоминалось, что купраты относятся к весьма важному и обширному классу слоистых соединений. В большинстве случаев их структура установлена вполне надежно с применением дифракционных методов и электронной микроскопии². Ниже дается сжатое описание элементарных ячеек купратов из числа рассмотренных в обзоре.

Наиболее полно исследованы кристаллы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (в дальнейшем для краткости обозначенные как 1:2:3), существующие в пределах значений стехиометрического индекса x у кислорода, равных 1 и 0. Первому соответствует тетрагональная (непроводящая) фаза, второму — орторомбическая (сверхпроводящая) фаза. Структура их элементарных ячеек показана на рис. 1 и 2. Там же обозначены направления осей.

Обратим сначала внимание, что в обеих фазах атомы меди занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции — Cu(1) и Cu(2). Для атомов кислорода насчитывается в сверхпроводящей фазе уже пять таких

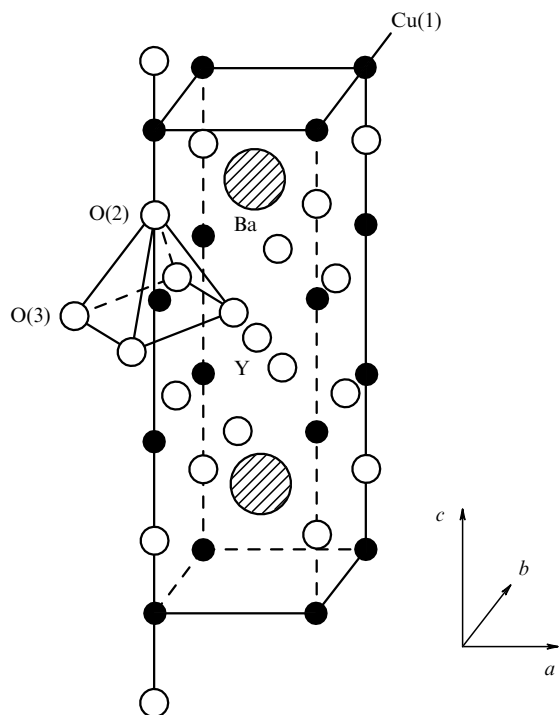


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла 1:2:3 в диэлектрической фазе [51].

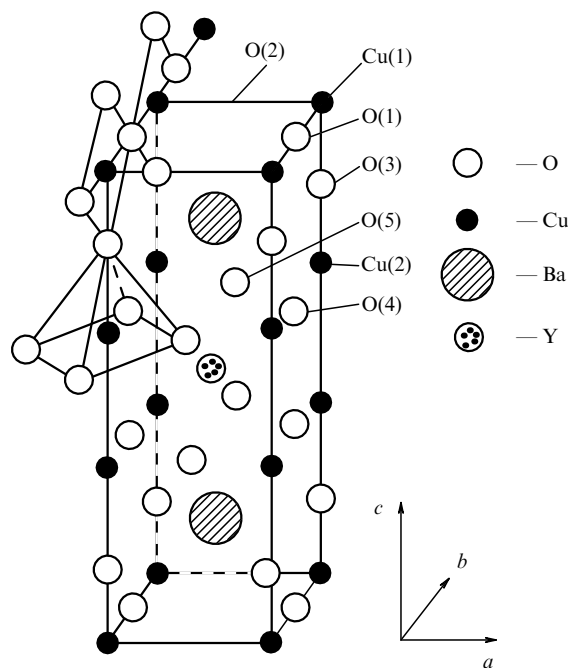


Рис. 2. Элементарная ячейка кристалла 1:2:3 в сверхпроводящей фазе [51].

позиций. Вероятности заполнения кислородных узлов в базисной плоскости определяются стехиометрическими индексами по кислороду. Атомы Cu(2), O(2) и O(3) образуют слои из сочлененных вершинами четырехугольных пирамид с медью, лежащей практически в середине основания. Эти слои связаны между собой апексными кислородами O(4), играющими чрезвычайно важную, если не определяющую роль в процессе ВТСП материалов типа 1:2:3. Из атомов 2O(1), O(4) и Cu(1) сконструированы, как считается обычно, ленты, из которых можно вычленить линейные цепочки. Этому вопросу мы в дальнейшем уделим специальное внимание. Кроме того, элементарная ячейка обеих фаз содержит три блока с атомами бария и иттрия в центре. В нашем рассмотрении эти структуры имеют второстепенное значение. При обеднении ромбической фазы кислородом связи слоев через кислород O(4) постепенно рвутся и полностью исчезают в тетрагональной фазе [51].

Важно отметить, что в зависимости от технологической предыстории образцов и значения индекса x могут быть реализованы разные структурные ситуации, когда, в частности, образуется новая сверхпроводящая фаза при 60–40 К, что многократно было предметом изучения с помощью спектроскопии КР. Хотя это и очень важный вопрос, мы его в дальнейшем коснемся лишь вскользь, так как к теме предлагаемого обзора он имеет косвенное отношение.

Считается, что чистые кристаллы La_2CuO_4 не отличаются сверхпроводимостью. Она обнаруживается при температуре 30–40 К только после допирования материала ионами Ba или Sr, имеющими иную валентность, чем у La. При этом его элементарная ячейка (рис. 3) представляет собой почти плоские слои сильно деформированных октаэдров с медь-кислородными связями, перемежающиеся с пластинчатыми образованиями состава $\text{La}_{1.8}\text{A}_{0.2}\text{O}_2$, где A = Ba, Sr [52].

² Под структурой пока понимается пространственное расположение ядер и расстояния между ними. В более широком смысле это понятие включает в себя и характер образующихся связей (см. ниже).

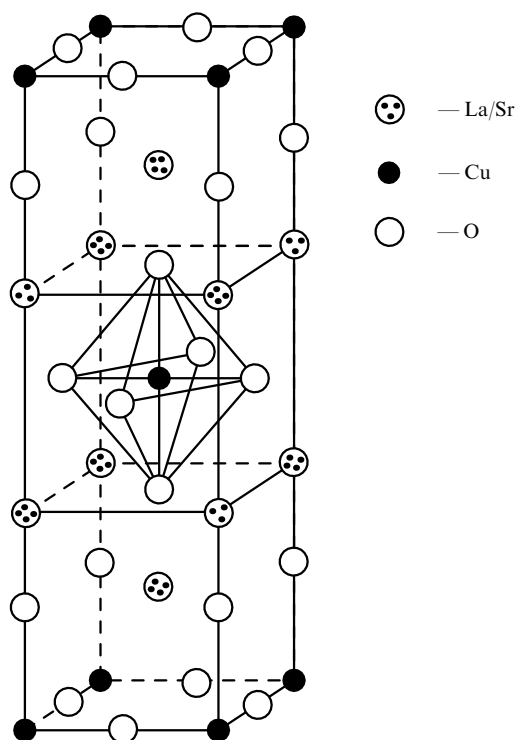


Рис. 3. Элементарная ячейка допированного кристалла La_2CuO_4 [52].

В контексте проблемы высокочастотных полос КР, которой автор коснется ниже, синтезировано одно интересное соединение класса купратов, имеющее по меди и кислороду чисто цепочечную структуру — $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$. В рамках обычных представлений с этими цепочками сопоставляются квадраты из ионов кислорода $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ с ионом меди в центре, что показано на рис. 4, где изображена элементарная ячейка исходного модельного кристалла Ca_2CuO_3 [53].

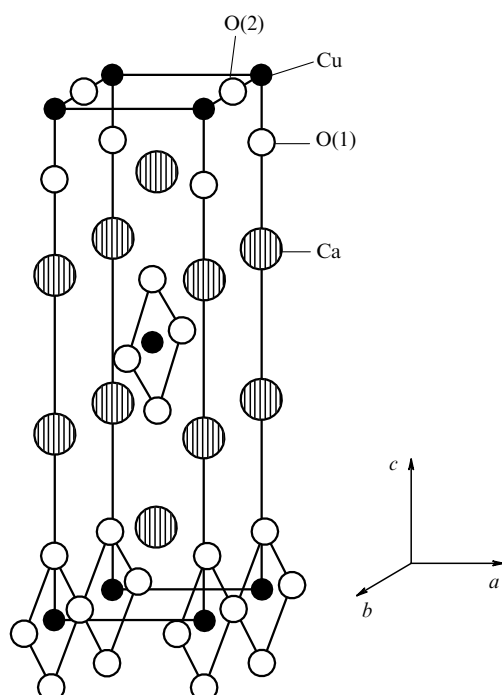


Рис. 4. Элементарная ячейка модельного кристалла Ca_2CuO_3 [53].

Таким образом, даже беглое описание структуры ряда купратов позволяет сделать вывод, что они представляют собой довольно сложные в динамическом отношении системы. Поэтому вполне обоснованная интерпретация их колебательных спектров требует большой и весьма трудоемкой предварительной теоретической работы, которая с самого открытия эффекта ВТСП проводилась параллельно с экспериментом. Последнее время эта проблема скрупулезно разобрана с единой точки зрения для ряда важных представителей данного класса соединений, разумеется, включая и кристаллы $1:2:3$, в обзоре [54]³.

4.2. Структурно-химический подход к ВТСП

Сосредоточим внимание на медь-кислородной подсистеме купратов. Вначале подчеркнем, что в значительном числе работ эти соединения рассматриваются как ионные (см., например, публикации [55–57]). По существу, только авторы [58, 59] поставили эту точку зрения под сомнение, приведя много аргументов в пользу того, что некоторые связи в купратах обнаруживают, по крайней мере, частичную ковалентность, о чем хотя бы свидетельствуют данные по их длинам, которые расходятся с суммой соответствующих ионных радиусов и ряд других фактов и соображений. При этом в [59] делается заключение о том, что валентная конфигурация $\text{Cu}-\text{O}$ формируется главным образом гибридами $3d$ -, $4s$ - и в малой степени $4p$ -электронами меди, с одной стороны, и $2p$ -электронами кислорода, с другой. Низко лежащие $2s$ -состояния последнего не учитываются.

Подойдем к вопросу о природе ковалентного вклада в связи $\text{Cu}-\text{O}$ с позиций концепции донорно-акцепторного взаимодействия (ДАВ) между их партнерами [60, 61]. В сугубо качественном анализе проблемы используем метод локализованных пар. Сначала в качестве модельных рассмотрим кристаллические соединения титана с кислородом, хорошо исследованные разными методами, включая и спектроскопию КР. После этого перейдем к ситуации с купратами.

Идея концепции ДАВ состоит в предположении, что при известных обстоятельствах в образовании химических связей, помимо имеющихся холостых электронов у ее партнеров, принимают участие и распаренные электроны одного из них, в данном случае кислорода. Для их реализации необходимо, чтобы второй партнер обладал пустыми квантовыми ячейками. Этому в полной мере удовлетворяет титан — по образному выражению Я.К. Сыркина, один из самых "дырявых" элементов с тремя валентными d -ячейками. Само собой разумеется, что затраты энергии на виртуальное распаривание с лихвой должны окупаться стабилизацией системы за счет образования новых связей и конфигураций [60, 61].

В основу такой модели ее автором положен фундаментальный принцип, сформулированный в результате анализа весьма обширного и разнообразного экспериментального материала, согласно которому при образовании химических связей прослеживается отчетливая тенденция использования не только "классических", но и дополнительных валентностей, например типа ДАВ, что диктуется требованием минимизации свободной энергии любой системы.

³ Автор приносит свою благодарность М.Ф. Лимонову за предоставление рукописи обзора задолго до его опубликования.

Реализация такого взаимодействия затрагивает множество микро- и макросвойств вещества. К числу первых относятся упругость и жесткость образуемых в итоге химических связей и координационные числа (КЧ) атомов, что находит адекватное отражение в спектрах КР. Принципиально важной чертой такого процесса также является тенденция к выравниванию электронной плотности на ядрах взаимодействующих атомов. Поэтому связи между ними приобретают более или менее выраженную ковалентность, чему в общем должно сопутствовать усиление полос КР. Применительно к титанатам все эти вопросы освещены в ряде работ (см., например, [62]).

Имеется множество фактов, вполне совместимых с предложенной моделью. Так, она объясняет склонность эфиров титановой кислоты к полимеризации с повышением КЧ титана [61], эффект смещения края колебательных мод при переходе от соединений с октаэдрической координацией титана по кислороду к тетраэдрической в сторону больших колебательных частот и др. [62]. Теоретические расчеты показывают также, что титанаты стабильны при учете короткодействующих сил, т.е. ковалентности связей Ti–O. В последнем убеждает также и непосредственно измеренное значение эффективного заряда на ядрах титана, которое весьма значительно уступает формальному значению [63]. Нужно подчеркнуть, наконец, что титанатам присуще очень большое сечение рассеяния, благодаря чему удалось, в частности, провести систематические исследования кристаллизующихся материалов с титаном в качестве активатора.

Косвенным аргументом о преобладании ковалентной составляющей связей Ti–O могут служить и представления Полинга о способах сочленения полиэдров в кристаллах, а именно углами, ребрами или гранями, как критерии характера связи [64]. Согласно Полингу, в этом ряду растет их ковалентность, ибо в противном случае одноименные ионы сближались бы, а значит, росли бы силы отталкивания. Но для титанатов как раз типично сочленение полиэдров именно ребрами, а не углами.

Суммируя изложенное выше, можно утверждать, что концепция ДАВ не только объясняет множество известных фактов, но и позволяет предсказать ряд новых эффектов, затрагивающих как механику, так и электрооптику колебаний в твердом теле и поддающихся экспериментальной апробации.

Значительно более сложная ситуация, чем в титанатах, складывается в купратах. Причиной этого является то, что d-оболочка нормального атома меди целиком заполнена, самым же купратам присуще широкое распространение и многообразие валентных и координационных форм и конфигураций.

У нормального атома меди имеется в наличии единственный холостой s-электрон. Однако уже за счет внутренней перегруппировки электронов (чему способствует малая разница в энергиях между 3d-, 4s- и 4p-орбитами, что, впрочем, является общим свойством всех элементов переходной группы) в меди возбуждаются состояния $3(d^9sp)$ и $5(d^8sp^2)$, где цифры перед скобками означают число неподеленных электронов. При учете однократно и дважды ионизованных состояний меди возникают конфигурации $0(d^{10})$, $2(d^9s)$, $4(d^8sp)$ и (d^9) , $3(d^8s)$, $5(d^7sp)$ соответственно [65].

Таким образом, однозначный выбор между мыслимыми альтернативами затруднителен без привлечения

независимых данных об истинном состоянии ионизации меди и его флуктуациях в разных структурных частях купратов.

Что касается информации о том, какова локальная степень ионизации меди в соединениях типа 1:2:3, то это стало предметом исследования методом рентгенооскопии в [66]. Авторами [66] показано, что по мере обеднения кристаллов кислородом систематически растет число однозарядных ионов меди в цепочках. К еще более общим выводам по этой проблеме пришел автор работы [67] путем анализа обширного литературного материала по спектроскопии высоких энергий этих купратов и модельных веществ. Оказалось, что в слоях обеих фаз — диэлектрической и сверхпроводящей — медь находится в дважды ионизованном состоянии, а в цепочках последней — в однократно ионизованном состоянии. Эти результаты станут отправными в следующих ниже общих соображениях о природе и особенностях связей Cu–O цепочечных структур, их адекватных проявлениях в спектрах КР, а главное — их фундаментальной роли в самом процессе ВТСП. Упомянутые результаты согласуются с тем фактом, что уже нейтральные атомы меди обладают довольно большим (23 ккал) сродством к электрону [65].

В модели ДАВ уменьшение заряда на ядрах меди естественно сопоставить с большой эффективностью самого механизма распаривания электронов кислорода и его конкуренцией с тенденцией к ионизации меди. При этом акцептором одного из них может быть орбиталь p, сами же добавочные холостые электроны целиком затрачиваются не на увеличение КЧ, а на упрочнение связей. Тогда это с неизбежностью повлечет за собой и повышение частоты соответствующих мод. Так или иначе следует ожидать и одновременного усиления самих спектров.

Идея о повышении порядка отдельных связей в цепочках кажется автору плодотворной и работоспособной. Действительно, если это так, то их колебаниям естественно приписать квазихарактеристичность. Применительно к "лентам" такое предположение означает наличие в них выделенного направления и в конечном итоге как бы понижение реального КЧ. С этой точки зрения медь в цепочках с квадратами из атомов кислорода имеет КЧ, равное двум, скорее чем четырем.

Исходя из всего изложенного о природе медь-кислородных связей, правомерно, однако, поставить вопрос: чем в конкретной ситуации могут окупаться затраты энергии на распаривание неподеленных электронов в атомах кислорода и на компенсацию сил электростатического взаимодействия, процессы, которые определяют реализуемость самого ДАВ? По мнению автора, здесь большого внимания заслуживает допущение, что рассматриваемые цепочки представляют собой систему конъюгированных медь-кислородных связей. В соответствии с давно известной моделью потенциального ящика при этом должна стабилизироваться вся структура, притом тем полнее, чем длиннее цепочки [68]. Отсюда непосредственно также вытекает вывод о существовании критической длины сегментов цепочек, ниже которой выигрыш в энергии слишком мал и не может возместить упомянутые выше ее затраты. В этом случае будет потеряна возможность возникновения ДАВ и сохранится привычная трактовка структуры таких сегментов.

Здесь автору представляется уместным обратиться к результатам работы [69], где исследована зависимость T_c в купратах 1:2:3 от характера кислородных вакансий и предыстории тепловой обработки образцов. Подходя к обсуждению полученных результатов с термодинамических позиций, авторы [69] заключают, что процесс переноса носителей в слои протекает лишь за счет тех сегментов, чья длина не менее четырех звеньев. При умеренных температурах закалки образцов и при значениях стехиометрического индекса x около 0,5 констатируется образование доменов, в которых большинство сегментов имеет достаточно большую длину, а потому активно в образовании дырок в слоях.

Таким образом, в [69] воссоздана картина происходящих в купратах 1:2:3 процессов, чем подкрепляются выводы, вытекающие из применения к этим системам концепции ДАВ.

4.3. Сопоставления с квазиодномерными полупроводниковыми и проводящими системами

Сформулированная выше гипотеза о характере медь-кислородных цепочек сверхпроводящей фазы в 1:2:3 побудила автора обратиться к модельным соединениям, достаточно полно исследованным разными методами, включая и спектроскопию КР, на примере которых можно было бы выявить специфику интересующего нас случая. К их числу, во-первых, относятся трансполиацетилены, которые уже давно привлекли внимание физиков и химиков, работающих в разных областях науки.

Из большого обилия экспериментальных результатов, полученных в данном направлении, выделим относящиеся к особенностям спектров КР этих материалов. Так, разными группами авторов были установлены существенные спектральные изменения в зависимости от частоты возбуждающего излучения, которые выражаются в появлении спутников, уширении полос и в односторонней деформации их контуров. Наблюдаемые эффекты сопоставлялись с наличием распределения сегментов цепочек сопряжения по длине либо же с разбросом по величине параметра λ , являющегося мерой ЭФВ (см. обзор [70] и цитированную в нем литературу).

Как ни важны сделанные в этих работах наблюдения и их интерпретация в чисто структурном отношении, первостепенный, общезначимый интерес, особенно в связи с проблемой медь-кислородных цепочек и их вероятной ролью в процессе ВТСП, представляет все же другое.

Согласно Пайерлсу [71], одномерные системы принципиально нестабильны вследствие спонтанного и периодического нарушения симметрии, связанного с генерацией в них волн зарядовой плотности (ВЗП). Поскольку при этом возникает сильное ЭФВ, создаются условия фазового перехода, происходящего через размягчение той или другой оптической моды. В литературе рассматриваются как соразмерные, так и несоизмерные фазовые переходы подобного рода, причем считается, что они играют исключительно важную роль в твердотельной физике и технологии в целом, способствуя, например, образованию дислокационных дефектов в кристаллах.

Другая сторона дела заключается в том, что модулируя частоту актуального для КР электронного перехода, ВЗП радикальным образом видоизменяют и условия

формирования спектров КР, особенно в резонансном их варианте, а также приводят к необходимости введения в рассмотрение солитонов разных типов как образований, характерных для объектов исследования [72]. Эти вопросы фундаментальной важности выходят, однако, за пределы задачи настоящего обзора.

Очень интересны в качестве модельных соединений и так называемые одномерные "органические металлы", например, наиболее полно исследованный тетратиофульвен тетрацианодиметана (ТТФ TCNA), содержащий в своей структуре, в частности, высокопроводящие, слабо взаимодействующие между собой цепочки, чем и определяется схожее поведение обоих материалов (возникновение ВЗП, сильного ЭФВ, нестабильностей по Пайерлсу и др.). В свое время на соединения этого класса возлагались большие надежды в связи с поисками аналогов-материалов ВТСП в органической химии. Оценка перспектив такого рода покоилась на том факте, что для них характерен резкий скачок проводимости при 60 К.

Важнейшая особенность транс-полиацетиленов и одномерных "органических металлов" состоит в том, что синтез тех и других допускает допирование, т.е. введение в цепочки различных элементов и их молекулярных групп. В первом случае удалось, в частности, получить соли меди [73]. Их изучение методом УФ фотоэлектронной спектроскопии показало, что валентность меди в цепочках флуктуирует между значениями Cu^+ и Cu^{2+} , причем в среднем в отношении 2:1. И хотя в данном случае медь взаимодействует с азотом, а не с кислородом, по аналогии в этом факте автор склонен видеть подтверждение гипотезы ДАВ в целом и ее выводов в отношении структуры медь-кислородных цепочек в сверхпроводящей фазе купратов.

4.4. Феномен высокочастотных полос и другие эффекты в КР

Давно замечено, что граница дискретной части спектров КР ряда монокристаллических купратов, ориентированных определенным образом, в отличие от обычных спектров, простирается до фононов аномально высоких частот (вплоть до $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$) при их довольно большой относительной интенсивности. Эффект наблюдается в купратах типа La_2CuO_4 с примесями редкоземельных ионов и с нарушенной стехиометрией кислорода, в соединениях $\text{Ca}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_3$ с цепочкой по меди и кислороду структурой и в некоторых других случаях [74–78]. Своеобразие всех таких спектров заключается еще и в том, что сечения процесса КР при этом резонируют с переходом у 2 эВ, соответствующим переносу заряда. Эффект обнаруживается, когда вектор поляризации падающего света ориентирован в плоскости слоев либо же в направлении цепочек. Изложенное выше частично иллюстрируется рис. 5.

В литературе получила распространение точка зрения, что высокочастотные полосы принадлежат рассеянию второго порядка. Чтобы при этом объяснить их исключительно большую интенсивность, авторы [78] предлагают модель, учитывающую весьма сильное ЭФВ в цепочках, которое благоприятствует, в свою очередь, взаимодействию колебательных мод на границе полностью раскрытых зон Бриллюэна (ЗБ) с полносимметричными фундаментальными модами самих цепочек. Но в этой модели упускается из виду тот

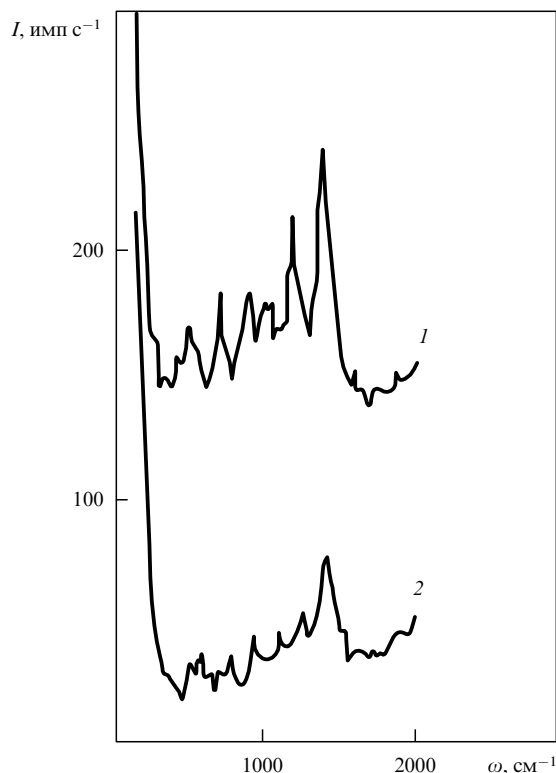


Рис. 5. Дискретная часть спектров КР допированного кристалла La_2CuO_4 для геометрии уу: 1, 2 — возбуждение излучениями аргонового лазера 514,5 и 488,0 нм соответственно [74].

факт, что ни в одном случае не удалось наблюдать даже следов полос более высоких порядков рассеяния.

Рассмотрим прежде всего ситуации с монокристаллом состава $\text{Ca}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_3$. Так как ему присуще наличие медь-кислородных цепочек, то к проблеме сначала можно подойти с чисто структурных позиций. Действительно, на прежних основаниях разумно считать, что в силу гипотетического различия упругостей связей $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль и поперек цепочек, формально образованных сочленением вершинами кислородных квадратов с медью в центре (см. рис. 4), соответствующие им колебания, по крайней мере, частично должны разделиться. Это чисто динамический эффект. Но помимо него нужно считаться и с кинематическим эффектом, который определяется участием в колебаниях меньшей приведенной массы (если сравнивать линейную цепочку с лентой). Поскольку оба этих фактора действуют в одну и ту же сторону, то в совокупности они могут обусловить резкое смещение границы всего спектра КР к большим частотам, каковое и наблюдается экспериментально. Одновременно интерпретируется естественным образом и факт очень большой интенсивности высокочастотных полос.

Тем не менее такая простая трактовка результатов, относящихся даже к рассмотренному выше соединению, не говоря уже о таких соединениях, которые в своей структуре вовсе не содержат цепочек, вроде монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, ни в коей мере не исчерпывает проблему.

Об этом свидетельствуют прежде всего наблюдаемые в одной из цитированных выше работ [78] полосы в обычном диапазоне колебательных частот. Оказалось,

что в зависимости от геометрии эксперимента набор полос в спектре КР различен. А именно, когда вектор поляризации падающего излучения лежит в плоскости ac в спектре обнаруживаются колебательные моды симметрии A_g с частотами 306 и 530 cm^{-1} . При его же ориентации вдоль цепочек (ось b) активизируются запрещенные моды у 235, 440, 500 и 690 cm^{-1} . Значит, видоизменяется весь диапазон колебательных мод, а потому ни одна из двух приводившихся моделей не объясняет удовлетворительным образом всю совокупность фактов.

Автор полагает, что решение возникшей задачи возможно с учетом влияния на спектры КР эффекта ВЗП. Поскольку при известных ситуациях он распространяется и на поведение слоев [79, 80], то это дает шанс понять, почему высокочастотные полосы обнаруживаются и в соединениях La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, где заведомо отсутствуют цепочечные структуры.

4.5. Высокая поляризуемость кислорода как причина ВТСП

Ион O^{2-} в свободном состоянии не существует. В кристаллах он стабилизируется за счет потенциала Маделунга. С физической точки зрения это означает сильное влияние окружения на поляризуемость α . В результате 2р-электроны кислорода делокализуются в тем большей степени, чем ковалентнее это окружение. В таких кристаллах, как, скажем, MgO , CaO или SrO значение α приблизительно пропорционально объему V элементарной ячейки [81], а уже в титанатах — третьей или даже четвертой степени V [82].

Обсуждаемая особенность кислорода довольно давно положена в основу представлений о природе и механизме сегнетоэлектричества и позже перенесена на физику ВТСП [83–87]. Если Me — партнер связи $\text{Me}-\text{O}$ относится к элементам переходной группы, то при этом образуется связь с участием его d-электронов. В случае металла с промежуточной валентностью возникает электронное промежуточное состояние резонансной природы, что обусловлено сильным ЭФВ.

Последовательное развитие таких представлений привело авторов [86] к идее, что под влиянием смещения колеблющихся ядер периодически должна меняться и доля участия р-орбиталей кислорода в образовании его ковалентной связи с партнером. Позже этот эффект был назван как динамическая ковалентность [89]. Более того, авторы [90] положили его в основу механизма, облегчающего спаривание дырок, а следовательно, способствующего сверхпроводящему переходу в купратах.

Таким образом, концепция высокой поляризуемости кислорода позволяет подойти к проблеме ВТСП с оригинальных позиций. При всем том нельзя не отметить внутреннюю противоречивость этой модели с точки зрения природы химической связи.

Действительно, полагая, что поляризуемость α в высокой мере критична к этому свойству и соотнося его с характером окружения, авторы полностью оставляют без внимания вопрос о причинах данного феномена, а значит, и о природе самой ковалентности. Причина как бы подменяется следствием. С другой стороны, пользуясь столь общим понятием, как поляризуемость, вряд ли можно объяснить множество деталей, затрагивающих структуру купратов, трактуемую расширительно, и соотносить их с совокупностью всех данных об особенностях колебательных спектров.

4.6. Доменная структура некоторых купратов

Еще в ранних работах по исследованию ВТСП разными прямыми методами установлено, что ряду купратов присуща морфология субмикроскопического масштаба [91–96]. По мнению автора, наиболее убедительны результаты, полученные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения применительно к кристаллам 1:2:3, где были идентифицированы кластеры с типичными размерами 10 нм для обеих фаз этих соединений [92]. Возникновение таких доменов связывалось со спинодальным распадом вещества, что позже было апробировано изучением фазовых диаграмм [93]. Имеются данные о наличии в одной из систем ($\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-y}$) еще более мелких кластеров [95]. Все эти факты совместимы с наблюдением обертонов в спектрах КР купратов [41] (рис. 6).

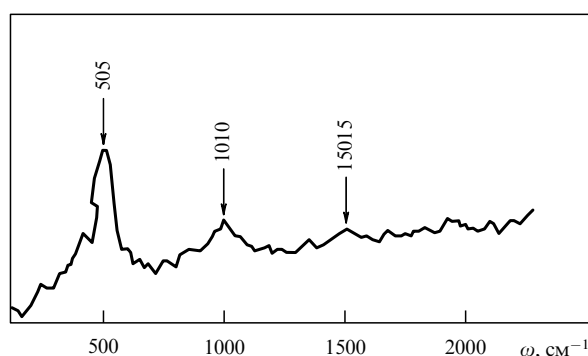


Рис. 6. Резонансный спектр КР керамики 1:2:3 в фундаментальной и оберточной областях. Возбуждение излучением 1,06 мкм лазера непрерывного действия на кристалле Nd:YAG. Температура образца 300 К, $x = 0,85$. Обертоны показаны стрелками [41].

Недавно наметился и другой подход к этому вопросу [97]. Считается, что образование кластеров сопоставимо с объемной неравномерностью состава купратов в отношении содержания ионов меди, обладающих переменной валентностью. Показано, что размеры образуемых доменов подчиняются определенному распределению и благоприятствуют формированию локальных электронных пар.

Очень важное значение в физике ВТСП имеет не только сам факт существования мелкомасштабных образований, но и их однообразное направление в пространстве, что надежно установлено в ряде работ. Это их свойство способствует переносу заряда в слои, а значит, и повышает плотность носителей в них. Судя по [98], отмеченная выше геометрия кластеров присуща и другим твердым телам.

Поскольку содержащиеся в купратах кластеры отличаются весьма малыми размерами, то при наличии более или менее отчетливой фазовой границы это может стать причиной повышенной ангармоничности колебаний, о чем, впрочем, свидетельствуют и прямые измерения среднеквадратичных амплитуд в наночастицах ряда веществ [22]. К тому же такие кластеры в зависимости от состава купратов могут флуктуировать по размерам, форме и "смачиваемости", что дополнительно усложнит общую картину и внесет неоднозначность в трактовку результатов некоторых измерений. Это в первую очередь относится к изотопическому эффекту.

В связи с изложенным выше кратко коснемся важной проблемы контура полос КР купратов ряда составов, в частности, 1:2:3. Давно установлено, что полосы часто по форме асимметричны, а в ряде случаев соседствуют с провалами в фоне [99, 100]. Сходная картина также типична и для молекулярных кристаллов с аминогруппами, совершающими инверсионные и крутильные колебания в двухъямном потенциале, а потому отличающимися резким уширением соответствующих полос, на фоне которых находятся узкие линии других колебаний [101]. Часть результатов показана на рис. 7 и 8.

Аналогичная ситуация еще раньше была реализована в спектрах ВКР [102]. Те и другие наблюдения сопоставимы с контуром Фано интерференционной природы. По мнению многих авторов, в купратах речь идет об интерференции между излучениями от узких линий КР на фонах и интенсивным фоном электронного рассеяния [99, 100]. Тем самым проблема сводится к констатации сильного ЭФВ в данных соединениях.

Собственные результаты на близкую тему по изучению контура полос КР в купратах авторы [29–31] интерпретируют иначе, а именно, исходя из предположения об участии в процессе фононов с конечными значениями импульсов, причем рождение таких фононов связывают с наличием в образцах статистически распределенных дефектов. Разумеется, что и такой подход является вполне правомерным. Но если рассматриваемый эффект целиком или частично обязан нарушению закона сохранения импульса, то определенную роль следовало бы все же приписать и однообразно ориентированным доменам субмикроскопического масштаба. Вполне возможно, что как раз на это указывает критичность эффекта к геометрии эксперимента, специально подчеркнутая в цитированных выше работах. По мнению автора, во всяком случае правильнее было бы считать, что своеобразие формы некоторых полос КР купратов обязано совокупному действию обоих механизмов. Окончательное решение этого вопроса, как нам представляется, станет возможным после дополнительных экспериментов и тщательного анализа всего материала.

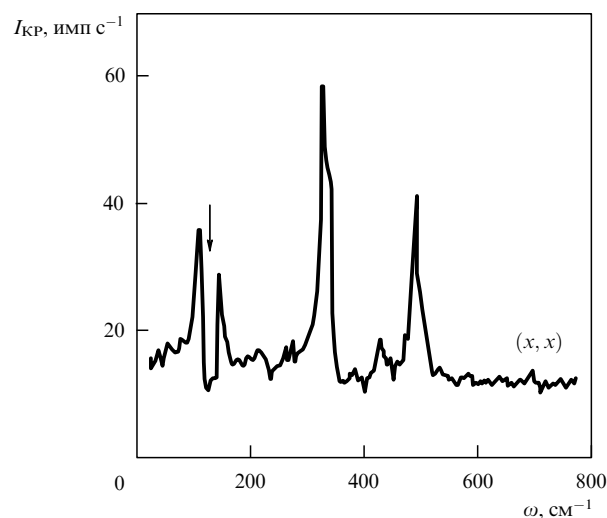


Рис. 7. Спектр КР монокристалла 1:2:3 в сверхпроводящей фазе в геометрии xx при температуре 90 К. Стрелкой показан провал у полосы около 120 см^{-1} [100].

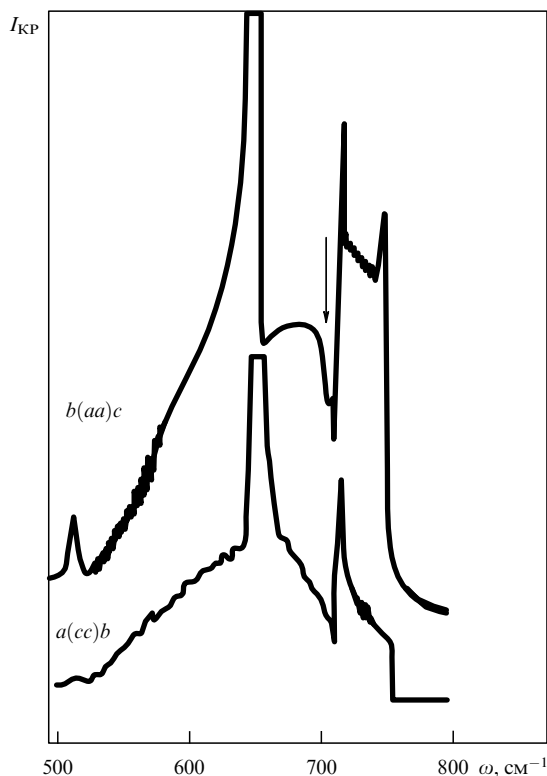


Рис. 8. Спектр КР монокристалла п-толуидина в области колебаний аминогруппы. Стрелкой показан провал у полосы около 700 см^{-1} [101].

4.7. Перенос заряда в некоторых купратах

Одна из замечательных особенностей соединений этого класса заключается в том, что сверхпроводящие свойства многих из них реализуются лишь при допировании кристаллов ионами ряда металлов либо же (и) в условиях дефицита кислорода по отношению к стехиометрии определенных структур. Например, применительно к соединениям типа $1:2:3$, как уже неоднократно отмечалось, речь идет о составах, соответствующих тетрагональной и орторомбической фазам. При этом обнаруживается тесная связь результатов с технологией синтеза образцов. Сосредоточим наше внимание только на ситуации дефицита кислорода в $1:2:3$. Ключевой задачей эксперимента при этом является установление локализации вакансий по кислороду в тех или иных структурно-обособленных частях образца (цепочках и слоях), а также получение информации о состоянии упорядоченности этих вакансий.

Поскольку вопрос о вакансиях затрагивает основы физики ВТСП и механизмы протекания процесса, то он привлек пристальное внимание уже давно, причем пик интереса и фаза накопления главного экспериментального материала приходится на 1987–1988 гг. Тем не менее проблему отнюдь нельзя считать исчерпанной, она все еще разрабатывается вплоть до настоящего времени, но теперь с явным акцентом на использование оптических методов исследования и на новые подходы к интерпретации всех результатов.

Безусловно исключительную важность имеют установленные факты, что кислородные вакансии в первую очередь и главным образом локализируются в цепочечной подсистеме кристаллов типа $1:2:3$, причем они упорядо-

чены для ортофазы и чаще всего распределены статистически для тетрагональной фазы [103–109]. Эти данные получены различными методами, в том числе и прямым — с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Для изучения динамики вакансий были применены методы временной спектроскопии, особенно КР. Относящиеся сюда работы выделены автором в специальный раздел обзора.

Весьма содержательная, хотя до некоторой степени и косвенная информация по всей затронутой проблеме получена с помощью метода традиционной спектроскопии КР, причем результаты интерпретированы на основе фактор-группового анализа колебательных мод в центре зоны Бриллюэна и конкретных расчетов, согласно чему комбинационно-активны для ортофазы купратов $1:2:3$, в частности, колебания симметрии A_g с частотами $^{4} 116, 155, 335, 435$ и 495 см^{-1} . Кроме того, для этого спектра типична и мода около 620 см^{-1} , которая не разрешена правилами отбора, чья частота и интенсивность резко зависят от стехиометрического индекса x , направления распространения и поляризации возбуждающего излучения, его мощности и температуры образца. Этим вопросам посвящена богатая литература, например, [110–116]. Заметим, однако, что в целом такая классификация колебаний в ряде случаев является довольно грубым приближением, поскольку отдельные моды на самом деле сильно взаимодействуют (см., например, [54, 117a]).

Моду 116 см^{-1} соответствует движение ионов бария, сопровождающееся деструктивной интерференцией полосы со сплошным фоном электронного рассеяния, в результате чего на ее высокочастотном крыле образуются провалы.

Моду 155 см^{-1} также соотносят с движениями ионов бария в одном направлении и кластеров состава $[\text{CuO}_3]$ (цепочки + два атома кислорода, находящихся в позиции 4) как целого в противоположном направлении [117b]. Считается, что эта мода играет определяющую роль в эффективности процесса переноса заряда и потому чрезвычайно интенсивна в ИК поглощении [118], будучи также подвержена интерференции с фоном.

В неплоских колебаниях 335 см^{-1} участие принимают главным образом атомы кислорода $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ вдоль оси c , благодаря чему эта мода является источником информации о свойствах и поведении слоев, к тому же в обеих модификациях.

Судя по тому, что полоса 435 см^{-1} обнаруживается в спектре лишь при поляризации падающего света в плоскости ab , она также должна принадлежать колебаниям кислорода в слоях. Будучи, однако, очень слабой, в аналитическом отношении она имеет второстепенный интерес.

Предметом большого числа работ было совместное исследование мод порядка 495 и 620 см^{-1} . Первая из них по общепринятой точке зрения принадлежит "дыхательному" колебанию в цепочках, где ион меди находится в окружении четырех ионов кислорода $\text{O}(4)$ и $\text{O}(1)$. Что касается второй моды, то в литературе ее происхождение приписывается ангармоническому взаимодействию колебаний порядка 500 и 509 см^{-1} , из которых второе активно только в ИК спектре [119], нарушению правила отбора для КР за счет дефектов кристаллической струк-

⁴ Приводятся приблизительные значения частот.

туры [120–122], удвоению параметра c элементарной ячейки [123], и наконец, взаимодействию фотовозбужденных носителей с дефектами решетки [124, 125, 39].

Таким образом, можно констатировать большой разброс в точках зрения об истинных причинах своеобразного поведения моды с частотой около 600 см^{-1} . В дальнейшем будет обращено внимание на еще одно возможное толкование этого эффекта.

Учитывая исключительную важность затронутых выше вопросов, на рис. 9 и 10 показано, как именно

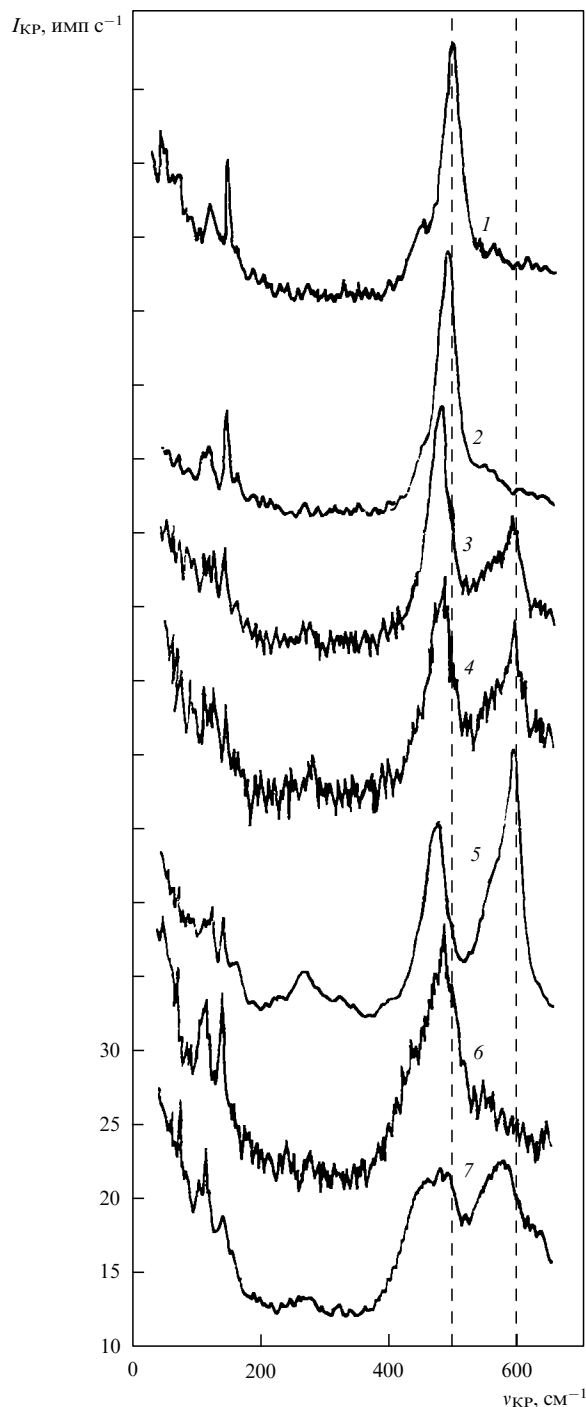


Рис. 9. Спектры КР монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с варьированием состава и температуры: 1 — $x = 7$, $T = 23^\circ\text{C}$; 2–5 — $x = 6,6$, $T = 23, 168, 225, 300^\circ\text{C}$ соответственно; 6–7 — $x = 7$, $T = 500$ и больше 500°C соответственно [126].

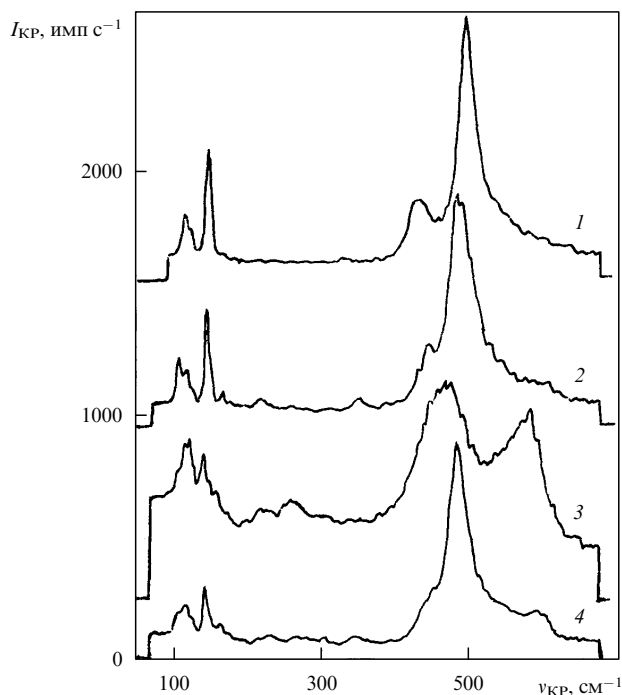


Рис. 10. Спектр КР кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в cc -поляризации: 1 — $x = 6,9$, $T = 50^\circ\text{C}$; 2 — $x = 6,5$, $T = 50^\circ\text{C}$; 3 — $x = 6,5$, $T = 250^\circ\text{C}$; 4 — $x = 6,5$, $T = 50^\circ\text{C}$ [40].

меняются спектры КР некоторых образцов типа 1:2:3 в зависимости от их конкретного состава, определяемого значения индекса x , и условий приготовления [126, 40], что дается в подписях к рисункам. Отчетливо видны изменения контура, интенсивности и положения отдельных спектральных полос. Обнаруживаются также так называемые "лишние" полосы.

Автору обзора представляется физически обоснованной и работоспособной модель, описывающая динамику вакансий как составную часть механизма переноса заряда от цепочек в слои и предложенная в работе [127]. В ней рассматривается отдельное звено ленты, образованной ионами $\text{Cu}(1)$, $\text{O}(1)$ и $\text{O}(4)$ и изображенной на рис. 11.

Существенной чертой выдвинутой идеи является предположение, что апексные кислороды движутся в несимметричном двухъямном потенциале, т.е. имеющем два минимума разной формы и глубины. Считается

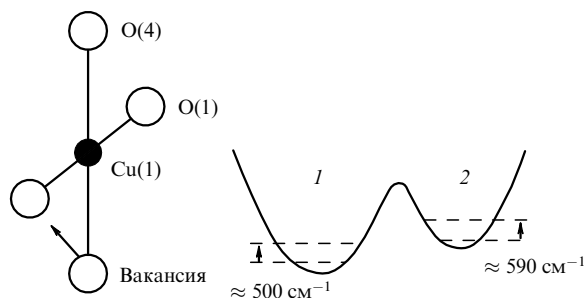


Рис. 11. Модель двухъямного потенциала для кристалла 1:2:3 в сверхпроводящей фазе. Слева показан цепочечный структурный фрагмент [127].

далее, что одному из них соответствуют колебания ионов $O(4)$, другому — ионов $O(1)$. Допускается возможность перехода ионов обоого типа через потенциальный барьер путем туннелирования либо же активации в результате переключения (перескока) вакансий, чем и предопределяется наличие температурных эффектов, которые в спектрах КР выражаются в перераспределении интенсивностей и смещениях частот мод порядка 485 и 620 см^{-1} . Делаются оценки обоих процессов преодоления барьера при учете кубической ангармоничности. Предположено, наконец, что последнее обстоятельство может стать причиной появления полос рассеяния второго порядка, что подтвердилось экспериментально. Однако авторы при этом не рассматривают возможный вклад в данный эффект электрооптической ангармоничности.

Итак, уже в первоначальном виде предложенная модель позволяет не только осмыслить ряд известных фактов, но и предсказать новые результаты. Тем не менее она, безусловно, нуждается в дальнейшем развитии. По мнению автора, слабым ее пунктом является отсутствие явной связи между процессами перескока вакансий и характером их расположения. Отсутствуют также соображения о природе асимметричной формы потенциала, в котором движутся апексные ионы $O(4)$, хотя эти вопросы кажутся очень важными не только для выяснения деталей механизма переноса зарядов в рассматриваемых соединениях, что уже само по себе является задачей первостепенного значения, но и для прогнозирования возможностей форсирования соответствующего процесса.

Еще раз напомним, что на прежних основаниях достаточно протяженным сегментам цепочек в купратах разумно приписать структуру конъюгированных медь-кислородных связей. Благодаря упоминавшейся физике одномерных цепочек в них при этом с неизбежностью должны возникать ВЗП. В результате они становятся источником носителей или, по укоренившейся в литературе терминологии, — их резервуаром [128, 129].

Боковые связи $Cu(1)-O(4)$ выполняют другую функцию — вместе с кислородными вакансиями, согласно модели [127], они являются своего рода шлюзами, "сбрасывающими" заряды в проводящие слои и работающими в тандеме с двухъямными потенциалами, чьи параметры непосредственно зависят от состава и условий приготовления образцов, а следовательно, определяют и вероятности преодоления барьеров. При этом главная роль в таком процессе, вопреки авторам [127], приписывается нами колебаниям группировки ионов $Cu(1)-O(4)-Cu(2)$, имеющим частоту, близкую к 500 см^{-1} . Основанием к этому является следующее.

Пользуясь данными для ионных радиусов Cu^{1+} , Cu^{2+} и O^{2-} , легко показать, что длины связей $Cu^{1+}-O^{2-}$ и $Cu^{2+}-O^{2-}$ в ионном приближении должны быть равны $2,42$ и $2,38\text{ Å}$ соответственно [58]. Между тем усредненные значения этих величин, измеренных разными авторами для купратов в зависимости от стехиометрического индекса по кислороду, показывают, что связи $Cu(1)-O(4)$ значительно короче (около $1,80-1,86\text{ Å}$), а связи $Cu(2)-O(4)$ приблизительно лежат в пределах $2,3-2,45\text{ Å}$ [128, 129]. Если же применять ковалентные радиусы, то получается близкое совпадение их суммы с длинами более коротких из названных связей. В совокупности это с несомненностью доказывает, что связи $Cu(1)-O(4)$ носят преимущественно ковалентный, а связи $Cu(2)-O(4)$ — ионный характер.

Таким образом, трактуя двухъямный потенциал как образованный движениями ионов $Cu(1)-O(4)-Cu(2)$ и принимая во внимание разную природу соответствующих связей, удастся по крайней мере гипотетически объяснить и его асимметрию. Кроме того, очень важно, что при таком рассмотрении делается акцент на конечный этап процесса, когда формируются спаренные носители в слоях.

Общеизвестно, что величина любого регистрируемого сигнала, который характеризует ВТСП, зависит от концентрации носителей этого процесса. Она же, помимо прочего, определяется и синхронностью микромеханизмов создания и переноса зарядов. В этом смысле в условиях вынужденных рассеяний чрезвычайно большая роль может принадлежать световому полю.

Пусть на систему падают весьма мощные импульсы света и при этом в ней возбуждается ВКР, чем обеспечивается фазовое упорядочение колебаний. Первоначально некогерентные, затравочные тепловые колебания под влиянием этих процессов приобретают когерентность в пространстве и времени. С другой стороны, в таких условиях индуцируется большая ангармоничность колебаний, что более или менее резко увеличивает вероятность преодоления барьеров независимо от того, какой из двух механизмов (туннелирование или же активация) при этом доминирует. В итоге, процесс переноса носителей может стать обвальным. Такую картину естественно ожидать в момент действия возбуждающих импульсов света. По-видимому, она уже наблюдалась в экспериментах по квантовым биениям, что будет предметом рассмотрения в последнем разделе настоящего обзора.

Завершая данный раздел, сделаем два замечания. Предлагаемая структурная интерпретация механизма ВТСП, если и представляется достаточно правдоподобной, то ни в коем случае не является универсальной, о чем свидетельствует множество фактов, и в частности, то, что среди материалов ВТСП имеются такие, например, на основе висмута, которые не содержат цепочек вовсе. Другое замечание относится к гипотезе о большой поляризуемости кислорода как причине сверхпроводимости. Не вызывает никаких сомнений, что это свойство последнего играет очень важную роль в структурной нестабильности разных систем, а потому определяет их сегнетоэлектрическое поведение. Что же касается ВТСП, то конкретные модельные расчеты указывают на наличие в колебательных спектрах КР и ИК поглощения вполне отчетливых ожидаемых аномалий лишь в специальных случаях. К их числу, насколько известно автору, относится полоса 155 см^{-1} , характерная для купратов типа $1:2:3$. Именно для нее наблюден резкий скачок интенсивности ИК поглощения в момент перехода из диэлектрической фазы в сверхпроводящую [118].

Еще менее определенным представляется микроскопический механизм эффекта. Неубедительна и его трактовка на основе концепции динамической ковалентности, ибо сомнительно, что последняя даже при значительных амплитудах ядер может меняться существенным образом.

4.8. К вопросу о роли ангармоничности колебательных мод и неадиабатичности состояний в ВТСП

В ряде работ по изучению ВТСП с помощью спектроскопии КР обращалось внимание на отсутствие строгой характеристичности многих колебаний в купратах. Допу-

ская, что смешение затрагивает полносимметричные колебания с участием атомов кислорода, автор [117а] на основе простой физической модели продемонстрировал резкое влияние отмеченного эффекта на характер изотопического замещения.

Вполне очевидной причиной смешения всех без исключения мод в купратах является их более или менее выраженная ангармоничность. Это особенно касается тех из них, которые связаны с движениями мостикового кислорода в двухъямном потенциале.

В настоящем разделе внимание сосредоточено на проблеме взаимодействия полно- и неполносимметричных колебаний и его влияния на вид спектров КР, являющихся источником информации о ВТСП. Кроме того, автор намерен коснуться и особенностей влияния не строгой адиабатичности оптических процессов в купратах, что, по-видимому, находит отражение и в эффекте изотопического замещения.

Как известно, в своей первоначальной форме предложенная Альбрехтом модель процесса КР [25, 26], которой воспользовался автор обзора, разделяет поведение всех полносимметричных колебаний и тех неполносимметричных колебаний, которые активны в смешении различных верхних электронных состояний соответственно, причем это ее свойство реализуется главным образом в специальных условиях резонансного возбуждения спектров КР. Кроме того, эта модель справедлива лишь применительно к низкоразмерным системам. В силу последнего обстоятельства последствия учета возможного взаимодействия колебательных мод разной симметрии имеет смысл сначала рассмотреть на молекулярном уровне и лишь потом распространить их с известными оговорками на случай купратов.

Задача подобного рода экспериментальных и теоретических исследований, неоднократно проводившихся на примере сравнительно простых молекул, заключалась в установлении по спектрам поглощения и испускания нарушений франк-кондоновского распределения интенсивности и других аномалий, получающих адекватное отражение в спектрах КР, в зависимости от разных параметров взаимодействия колебаний.

Например, авторы [130] обращают внимание на то, что вибронное индуцирование запрещенного электронного перехода приводит к образованию в молекулах бензола спектральных структур, составленных смешивающим неполносимметричным колебанием ω_b и прогрессией полносимметричного колебания ω_a , подчиняющимся разным правилам отбора. При этом рассматриваются два случая взаимодействия между теми и другими, обязанные кубической ангармоничности потенциала.

Первый случай реализуется, когда имеется два смешивающих колебания ω_b и $\omega_{b'}$ одинаковой симметрии. В такой ситуации образуются спектральные структуры $\omega_b + n\omega_a$ и $\omega_{b'} + (n \pm 1)\omega_a$, которые в состоянии заметно нарушить идеальную картину франк-кондоновского распределения, хотя матричный элемент соответствующего перехода, включающий в себя ангармоничность в форме $Q_a Q_b Q_{b'}$, достаточно мал, поскольку константа ангармоничности обычно на порядок уступает расстоянию между компонентами спектральной структуры. Другой случай взаимодействия, представляющий более общий интерес, относится к смешению состояний $2\omega_b + n\omega_a$ и

$(n+1)\omega_a$ с помощью кубического члена $Q_b^2 Q_a$. В обеих ситуациях нарушается зеркальная симметрия между эффектами в испускании и поглощении, что доказывается прямыми экспериментами. Теория показывает, что так и должно быть в обоих вариантах взаимодействия.

Естественно, что все кратко обозначенное выше должно проявиться и в спектрах резонансного КР, особенно таких объектов как купраты, если только последние имеют кластерную, низкоразмерную структуру.

Выше рассматривались, в общем, специальные случаи связи между полно- и неполносимметричными модами, когда оптические переходы обусловлены (активизированы) вибронным взаимодействием. Авторы работы [131] предлагают универсальную модель этого эффекта. Считается, что его первопричиной является разница в равновесных расстояниях двух верхних электронных состояний, одно из которых в отсутствие вибронной связи относится к запрещенному, а другое — к близкому, разрешенному, источнику интенсивности при соответствующем переходе. Задача решается в предположении как адиабатического, так и неадиабатического взаимодействий между ними. При этом количественные оценки показывают, что отношение интенсивностей линий испускания и поглощения могут весьма значительно исказиться. Подчеркивается, что учет ангармоничности способен еще больше усилить эффект.

Вне зависимости от особенностей конкретной модели процесса вибронной активизации неразрешенных электронных переходов очень важно учитывать число и свойства симметрии задействованных электронных состояний, а также эффективность самого смешения, чем задаются форма и кратность потенциалов, а следовательно, и условия оптических переходов и резонансов в КР. Поясним сказанное примерами из [132, 133].

Автор первой из работ теоретически рассмотрел два случая: 1) все три электронных состояния невырождены; 2) верхнее электронное состояние, из которого при переходе заимствуется интенсивность, дважды вырождено. При этом оказалось, что даже в отсутствие орбитального вырождения в более простой, первой ситуации уже обнаруживается ряд важных черт. Так, удалось показать, что по мере роста безразмерного параметра η , характеризующего эффективность смешения $\eta = 2b^2/\omega^2 w$, где w — разность энергий между двумя возбужденными состояниями в адиабатическом приближении кривизна верхнего из них растет, а нижнего, напротив, падает с тенденцией преобразования к двухъямной форме. Установлено также, что кривизна обоих ям не зависит от силы взаимодействия. Это означает симметричность потенциала. Картина, однако, может измениться при переходе к неадиабатическому приближению. Во втором случае потенциал приобретает трехъямную форму. Из результатов расчета [134] вытекает, что сходным образом ведут себя также спектры резонансного КР.

Изложенное выше позволяет сделать общий вывод, что форма потенциала промежуточного (виртуального) состояния в элементарном акте КР играет исключительно важную и предсказуемую роль. Этому вопросу недавно была посвящена теоретическая работа, где анализ в наиболее общем виде проведен с временным представлением процесса КР [135].

Полезно, однако, различать два случая взаимодействия света с веществом: обычное (двухфотонное) КР и гиперкомбинационное рассеяние (ГКР), когда в процесс вовлекается не один, а два кванта возбуждающего излучения. С учетом рассеянного кванта — это уже трехфотонный процесс.

Легко себе представить, что этому последнему процессу присущи резонансы двух типов — с однофотонным и двухфотонным поглощением (ОФП и ДФП соответственно), которые к тому же могут быть реализованы в акте ГКР одновременно. Далее, совершенно ясно, что каждый из уровней поглощения сопоставим со свойственным именно ему видом потенциала. Это неизбежно должно повлечь за собой коренные различия в условиях протекания процессов КР и ГКР при реализации резонансного возбуждения обоих типов спектров.

Разобраться в этом вопросе может помочь теория резонансного ГКР, развитая для модели Альбрехта в [136]. Из нее следует, что с приближением частоты падающего излучения к интенсивной полосе ОФП или ДФП со сравнительно большим сечением преимущественно усиливается член A (аналог соответствующего члена в формулах Альбрехта), отличающийся более резкой частотной зависимостью интенсивности для полносимметричных колебаний. Если же реализуется резонанс со слабыми полосами ОФП или ДФП, с которыми соседствуют одна или несколько сильных полос, то вклад члена A в рассеяние может быть мал по сравнению с членом B , который описывает поведение активно смешивающих неполносимметричных колебаний.

Таким образом, возникает многообразие условий формирования всего набора колебательных полос, характерных для данной системы, т.е. в целом достаточно сложная картина. Ситуация опосредована фотонностью процесса. Следовательно, можно ожидать несоответствия между поведением спектров резонансных КР и ГКР, особенно при изучении спектров возбуждения.

Поскольку для электронных возбужденных состояний характерны пересечение или по крайней мере близость потенциальных кривых, то становится весьма актуальным вопрос, как именно происходит их взаимодействие. При этом в теории рассматриваются бесконечно медленное ("адиабатическое") их сближение, равно как и случай, когда скорость сближения конечна и образующиеся состояния аппроксимируются линейной комбинацией каждого из них. Помимо уже цитированной недавней работы [135] применительно к описанию процесса КР, круг этих вопросов рассмотрен в серии ранних теоретических публикаций [137–143, 131].

Как известно, существует также понятие неадиабатичности колебательных мод, т.е. ситуация, при которой становится неправомерным разделение движений электронов и некоторых степеней колебательной свободы ядер. Обычно этот эффект невелик и пропорционален $\sqrt{m/M}$, где m и M — масса электрона и ядра соответственно, в специальных же ситуациях учет отступлений от адиабатичности совершенно необходим. Таковы обстоятельства в случае купратов, когда расстояние между двумя ямами потенциала сопоставимо с величиной колебательного кванта. В последнее время общая теория неадиабатичности фононов с ориентацией на дальнейшее изучение сверхпроводящих материалов получила свое развитие в работе [144].

Для простейшего случая двух невзаимодействующих колебательных мод, согласно данным авторов [137], влияние отступлений от адиабатичности с достаточным приближением может быть учтено с помощью дополнительных множителей $\Delta \mp h\omega$ в резонансных знаменателях члена B вибронной теории КР, где Δ — разность энергий $E_e^0 - E_s^0$, отсчитываемых от положений нулевых колебаний, а $h\omega$ — энергия активного в КР колебания. При этом выражение для данного члена приобретает вид

$$B = \frac{\langle g|R|e \rangle \langle s|R|g \rangle \langle e|dv/dQ|s \rangle \langle 0|v \rangle \langle 0|v \rangle \langle v|Q|1 \rangle}{(E_v - hv_L - i\Gamma_e)(\Delta - h\omega)} + \frac{\langle g|R|s \rangle \langle e|R|g \rangle \langle s|dv/dQ|e \rangle \langle 0|Q|v \rangle \langle v|1 \rangle}{(E_v - hv_L - i\Gamma_e)(\Delta + h\omega)}, \quad (4.1)$$

где Q — нормальная координата активной в резонансном КР колебательной моды, а v — число, характеризующее населенность возбужденного колебательного уровня. Матричные элементы переходов записываются как $\langle g|R|e \rangle$ и $\langle g|R|s \rangle$, где g , e и s означают основное и два взаимодействующих верхних электронных состояния соответственно. Выражение $\langle e|dv/dQ|s \rangle$ дает меру вибронной связи двух адиабатических состояний e и s . Ранее оно кратко было обозначено как h_a . Для простоты фактор затухания Γ_e считается независимым от v . E_v — вибронная энергия состояния, с которым находится в резонансе падающий квант hv_L .

Выражение (4.1) усложняется для многомодовой системы, что может играть существенную роль при количественной интерпретации спектров возбуждения КР [137]. Заметим также, что вдали от резонанса вклад неадиабатичности в рассеяние заметно падает. В обеих ситуациях при исследовании кристаллов он еще зависит от их ориентации и от поляризации падающего излучения.

Рассмотренные выше вопросы непосредственно касаются особенностей изотопического замещения атомов кислорода в купратах. В обзоре отмечалось, что в серии ранних работ, выполненных разными группами исследователей, констатировались малые значения константы α , дающей меру относительных изменений T_c для ряда купратов, факт, ставший аргументом против представлений о доминирующей роли фононного механизма в ВТСП. Однако позже было установлено, что величина α в сильной степени зависит от концентрации носителей и может заметно превышать то значение ($\sim 0,5$), которое ей приписывается теорией БКШ. С другой стороны, замечено, что ее минимальное значение соответствует максимальной температуре T_c .

Сделанные наблюдения, и в том числе последний парадокс, получили исчерпывающее истолкование в работах [145], авторы которых, по-видимому, впервые учли в связи с затронутыми вопросами неадиабатичность колебательных движений апексных атомов кислорода в купратах с цепочечной структурной подсистемой, чему соответствует двухъямный потенциал, образованный очень близкими электронными состояниями. По этой причине полная собственная функция системы уже не может быть представлена в виде простого произведения ее электронной и колебательной частей, что приводит к зависимости процесса переноса заряда из цепочек в проводящие слои от массы ядер. Итогом проведенного в [145] анализа для описания микроскопического меха-

низма эффекта изотопического замещения являются два выражения

$$\alpha = -\frac{M}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial M}, \quad (4.2)$$

$$\alpha = \gamma \frac{n}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial n}, \quad (4.3)$$

где n — концентрация носителей, а γ — множитель пропорциональности, в логарифмическом масштабе слабо зависящий от M .

Очень важной чертой полученных в [145] результатов является установление ключевой роли в рассмотренных процессах франк-кондоновского распределения интенсивностей. Это обстоятельство выдвигает на передний план и условия формирования последнего, и в частности, влияния на него ангармоничности колебаний. Кроме того, вся теория построена в предположении, что близкие потенциалы имеют существенно разную форму. Комментируя этот вопрос, авторы [145] апеллируют к эффекту Яна–Теллера, осложненному особенностями локального поля, потому что в идеальной ситуации компоненты расщепления должны быть симметричными. С нашей точки зрения причиной асимметрии является разный характер связей атома О(4) кислорода с атомами меди Cu(1) и Cu(2) (см. раздел 4.7). Будучи более общим и естественным, такой подход к тому же не нуждается в каких-либо дополнительных предположениях и гипотезах.

4.9. О коллективных модах в спектрах цепочек

К числу таких систем, вероятно, моделирующих многие материалы ВТСП, как отмечалось, относятся трансполиацетилены, а также "органические металлы". Особенно интересны те из обоих типов, в которые имплантируются атомы и группы (йод, натрий, AsF₅, SO₃ и др.), служащие донорами или акцепторами электронов. Еще лучше, если тот же эффект достигается с помощью процедуры предварительного фотовозбуждения и создания тем самым метастабильных состояний. Так или иначе в результате снимается запрет на некоторые ИК переходы, что несет новую информацию о структуре объектов и происходящих в них процессах. По-видимому, аналогичные или по крайней мере близкие эффекты наблюдались также и при изучении купратов, чем объясняется наш специальный интерес к этому вопросу. Отметим, наконец, что в некоторых "органических металлах" в результате введения в цепочки доноров возникает сверхпроводимость.

Обращаясь сначала к трансполиацетиленам, напомним, что их резонансные спектры КР отличаются рядом интересных особенностей. А именно, по мере смещения длины волны возбуждающего излучения из видимой области к ультрафиолету их полосы уширяются и в пределе обнаруживают отчетливые спутники со стороны больших колебательных частот одновременно с изменением интенсивностей. В старых работах эти эффекты приписывались наличию в образцах цепочек конъюгированных связей разной длины, с чем сопоставлялись разные положения актуального электронного перехода, а потому и разная зависимость интенсивности резонансных полос от частоты возбуждения.

В приводившихся на рис. 9 и 10 спектрах КР образцов купратов 1:2:3, чей состав управлялся содержанием

кислорода, видны в общем сходные черты. Вероятно, еще разительнее пример с монокристаллом диэлектрической фазы 1:2:3, недавно исследованным методом спектроскопии КР в связи с проблемой фотоиндуцирования ВТСП [146]. Образец подвергался воздействию импульсами излучения ИК диапазона. При этом наблюдается смещение полосы КР 500 см⁻¹, усиление ряда первоначально слабых полос, имевших вид пьедестала, на котором находится указанная выше полоса, а также появление до десятка новых полос в области частот 400–600 см⁻¹ по сравнению с необлученным кристаллом.

Не исключено, что к той же категории эффектов относятся и результаты, полученные недавно в работе [147], авторы которой исследовали поведение сверхпроводящей керамики 1:2:3 при нагревании образца до очень высокой температуры.

Таким образом, можно предположить, что рассмотренные эффекты в купратах и трансполиацетиленках имеют общую природу. Что касается спектров КР последних, то они связываются с так называемыми амплитудными модами (АМ) в квазиодномерных цепочках, типа описанных Пайерлсом [71], с учетом их воздействия на соответствующий электронный переход. При этом вместо распределения разных сегментов конъюгированных связей по их длинам введен физически более содержательный параметр — распределение констант ЭФВ по их величине.

Теоретическое описание ситуации со спектрами КР покоится на следующей модели. Рассматривается многофононная система с частотами ω_n^0 ($n = 1, 2, \dots, N$), соответствующими колебаниям тех связей, которые образованы σ -электронами. Движения π -электронов и возникающие при этом ЭФВ сопоставляются с формированием ВЗП в цепочке. В итоге и образуются АМ. Как следствие происходит перенормировка колебательных частот с ω_n^0 в ω_n^R . Эти процессы анализируются в адиабатическом приближении, когда $\omega_n^0 \ll 2\Delta$, где 2Δ — ответственный за них электронный переход. Сечение резонансного КР записывается как

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \left| f \frac{h\omega_L}{2\Delta} \right|^2 I_m \frac{D_0(\omega)}{1 + (1 - 2\bar{\lambda})D_0(\omega)}, \quad (4.4)$$

где $\bar{\lambda}$ — эффективная константа, включающая, помимо λ , описывающей ЭФВ, еще электрон-электронное взаимодействие (для пайерлсовских цепочек $\lambda = \bar{\lambda}$), f^2 — интенсивность полос резонансного КР в зависимости от $h\omega_L/2\Delta$, $D_0(\omega)$ — по принятой терминологии "одетый фононный пропагатор", который имеет вид [148, 149]

$$D_0(\omega) = \sum_{n=1}^N \frac{\lambda_n}{\bar{\lambda}} \frac{(\omega_n^0)^2}{\omega^2 - (\omega_n^0)^2 - i\delta_n\omega}, \quad (4.5)$$

где $i\delta_n\omega$ — фактор затухания. Остальные обозначения прежние.

Помимо АМ квазиодномерным цепочкам присущи и другие коллективные возбуждения, связанные с модуляцией фаз колебательных мод за счет взаимодействия периодических движений ядер и электронов с ВЗП, так называемые фазовые моды (ФМ) [148]. Этот оптический феномен обнаруживается в ИК поглощении и заключается в активизации полос, формально запрещенных по симметрии. Они поляризованы вдоль цепочек, а потому не наблюдаются в спектрах в перпендикулярном

направлении. Теория, развитая в [149], приписывает им тот же вид фонового пропагатора, что и для АМ.

Рассматриваемый эффект для органических проводников описан уже давно разными группами исследователей. Для примера сошлемся на работу [150], авторы которой чисто интуитивно интерпретировали свои результаты как проявление сильного ЭФВ. Позже подобные наблюдения были сделаны при изучении ряда органических полимеров, включая трансполиацетилены, подвергнутые дозированному допированию либо же фотоиндуцированию. Истинная природа эффекта может быть истолкована на основе представлений о коллективных возбуждениях, что и показано в [151, 152].

Процессы, происходящие в образцах в результате фотоиндуцирования, поддаются наглядной трактовке. Можно считать, что при этом в цепочках возникают точечные зарядовые дефекты, сопоставимые с резкими нарушениями правил отбора для ИК переходов вследствие существенного искажения локальной симметрии. Это неизбежно влечет за собой активизацию мод, которыми приписывалась симметрия A_g . Легко также себе представить, что физической причиной рассматриваемого эффекта является и нарушение трансляционной симметрии пайерлсовских цепочек, что предопределяет зависимость эффекта от времени жизни соответствующего состояния, т.е. в конечном итоге от величины точечного потенциала. С использованием экспериментальных данных для КР этих вопросов автор намерен коснуться в другом разделе обзора.

Соли "органических металлов", в которых реализуется перенос заряда вдоль цепочек, начали интенсивно изучаться после обнаружения в одной из них сверхпроводимости при температуре 2 К в условиях всестороннего сжатия [153]. За этим последовала серия публикаций на ту же тему, относящихся к родственным соединениям, допированным разными ионами. Для идентификации структурных изменений в образцах применено резонансное КР. Так, авторы [154] констатируют, что для сверхпроводящей фазы одного из образцов этого класса типично образование соразмерной сверхструктуры, обнаруживаемой по расщеплению полносимметричной моды ионов I_3^- , введенных в цепочку. На возможную связь ВТСП с образованием несоразмерных структур в купратах указывают авторы [155].

На первый взгляд может показаться, что имеющийся в литературе экспериментальный материал плохо укладывается в общий подход, предлагаемый в настоящем обзоре, где акцентируется внимание на роли цепочечной структурной подсистемы купратов. В действительности это не так. Хорошо известно, что коллективные моды в равной степени присущи и проводящим слоям, для чего, однако, требуется выполнение определенных условий. Этот достаточно сложный вопрос рассмотрен в большом числе оригинальных работ и обзоров. Например, всесторонне анализируя проблему, автор [80] приходит к выводу, что ВЗП и связанные с ними эффекты и структурные превращения в слоистых соединениях возможны, в частности, при наличии на поверхности Ферми плоских участков. Вместе с тем в случае квазидвимерных цепочек комплекс всех эффектов является закономерным и универсальным результатом, поскольку он отражает имманентные их особенности и свойства [71].

В заключение заметим, что к настоящему времени уже развита общая теория КР на АМ для сверхпровод-

ников, которым присущи ВЗП [156]. В отсутствие последних "эффективные плотности", описывающие КР, связаны с ФМ и поэтому вносят свой вклад именно в этот процесс, в то время как АМ не наблюдаемы в рассеянии. Однако авторы [157] показали, что в действительности это не так, т.е. что ВЗП также связаны и с АМ, но соответствующие состояния обнаруживаются вблизи удвоенной энергии щели 2Δ . В работе [156] с учетом свойств симметрии кристалла и конкретного вида поверхности Ферми детально рассмотрены различные каналы протекания процесса КР⁵.

5. Распределение и движение кислородных вакансий, их взаимодействие с кристаллической решеткой

Поскольку названные выше вопросы имеют исключительную важность для понимания физики ВТСП и ее связи со структурой исследуемых образцов, они привлекли внимание сразу же после открытия этого эффекта. Были применены разные экспериментальные методы, в том числе и традиционная спектроскопия КР. После того как автор [158] предложил модель переноса зарядов в проводящие слои, развитие этого направления получило новый импульс.

Важное место в такого рода исследованиях занимает публикация [159], в которой вакансии цепочечного кислорода в тонких пленках купратов 1:2:3 подвергаются воздействию приложенного постоянного напряжения, а результат происходящих при этом процессов зондируется с помощью методов локальной спектроскопии КР и оптической микроскопии.

Идея выполненных экспериментов заключалась в следующем. К моменту их постановки не было ясности в том, каков истинный механизм упорядочения вакансий, т.е. происходит оно во всем объеме образца, либо же ему соответствует образование микрообластей неоднородности по-разному ориентированных фаз и конечный эффект определяется их распределением. Если последнее представление верно, сами же эти области достаточно протяженны и имеют фазовые границы и микросвязи, то картина должна быть критична к приложенному напряжению. Именно так и оказалось в действительности. При этом авторам [159] удалось проследить за характером и динамикой агрегирования вакансий цепочечного кислорода в базисной плоскости и показать, что этот процесс является пороговым, причем состояние упорядоченности находится в прямой зависимости от плотности тока.

Пленки толщиной 140–210 нм были получены путем испарения вещества излучением лазерных импульсов. Спектры КР возбуждались излучением 514,5 нм аргонового лазера в разных местах пленки вдоль оси c . Мощность излучения менее 3 мВт. Диаметр светового пятна 1 мкм.

Таким образом, результаты работы [159] представляют большой интерес в связи с вопросами динамики упорядочения вакансий, а также образования крупномасштабных кластеров в купратах одновременно.

Весьма информативен в решении первой задачи метод временной спектроскопии КР. По-видимому,

⁵ Разобраться в сложных теоретических аспектах проблемы автору помог Е.Ю. Перлин, за что приношу ему искреннюю благодарность.

первая работа на данную тему была выполнена в 1990 г. [49].

Хорошо известно, что во всех вариантах исследований такого рода используются два импульсных излучения различной частоты и мощности. Одно из них служит для создания неравновесной концентрации рассеивающих центров в системе, другое — для ее зондирования. Между обоими излучениями обеспечивается регулируемая временная пауза, чем и создается возможность отслеживать ход протекающих процессов.

В обсуждаемом случае функция более мощного излучения состоит в управлении концентрацией вакансий на поверхности кристалла. Тем самым открывается возможность по спектрам КР, которые возбуждаются гораздо более слабым излучением, фиксировать движение вакансий из глубины образца к его периферии. Оказалось, что этот процесс протекает достаточно быстро (скорее, чем за 5 мс), тогда как конечное состояние сохраняется в течение более 1 мин. Полученные результаты позволили предположить, что наблюдаемая диффузия вакансий к истощенной кислородом поверхности кристалла до состава непроводящей фазы сопровождается их перескоком из одной позиции О(1) в другую — О(5). Установлена также корреляция этого процесса с интенсивностью и частотой колебаний 500 и примерно 580 см^{-1} , на основании чего сделан вывод о сильной ангармонической связи между первой из них и ИК модой цепочечной структуры.

Итак, в работе [49], вероятно впервые, получены количественные данные о динамике и сопутствующих процессах кислородных вакансий в объеме и на поверхности образца.

Поскольку вплоть до настоящего времени в литературе все еще ведется оживленная дискуссия по поводу роли цепочечных ионов кислорода в механизме ВТСП, большой интерес приобретают результаты, полученные авторами [42] путем исследования резонансного КР, возбуждаемого импульсами наносекундной длительности. Идея состояла в реализации селективного разупорядочения кислородных вакансий в цепочках. Чтобы решить эту задачу, был осуществлен остроумный метод, в котором использовано термическое воздействие на образец самих возбуждающих световых импульсов. Полагая, что связи Cu(1)–O(1) сравнительно слабы, авторы [42] достигли желаемого эффекта в режиме весьма быстрого нагревания образца этими импульсами. Тем самым и было достигнуто образование в приповерхностном слое образца неравновесной концентрации селективно разупорядоченных цепочек. При этом скорость процесса нагревания и охлаждения на много порядков превосходит достижимую в обычных экспериментах по закалке образцов в жидком азоте. В итоге удалось по спектрам КР раздельно наблюдать зарождение и кинетику процесса ВТСП локализованного в слоях при разупорядочении цепочек, о чем можно было судить по уширению и размытию принадлежащих им колебательным полосам. Часть полученных результатов иллюстрируется спектрами, приведенными на рис. 12.

Таким образом, впервые показано, что упорядочение кислородных вакансий в цепочечной структуре купратов не является необходимым условием реализации эффекта ВТСП. Этот вывод, в общем, не противоречит соображениям о роли ВЗП, поскольку последние, как уже

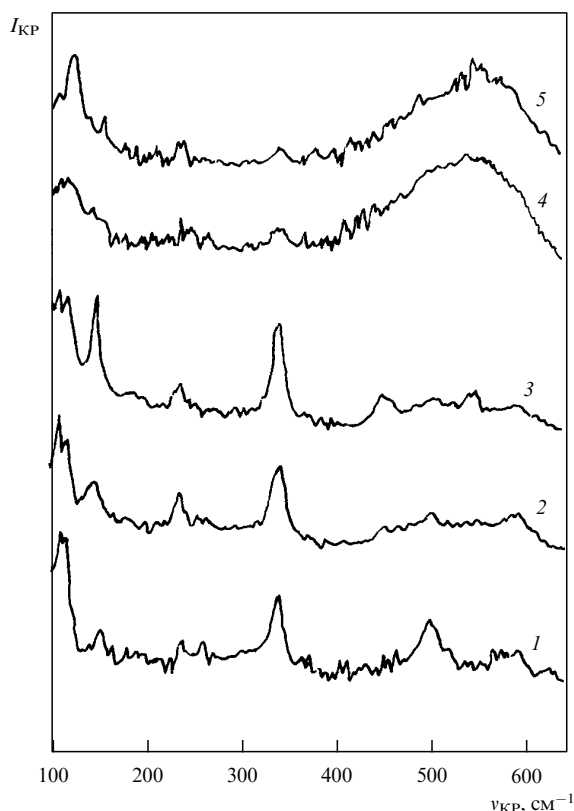


Рис. 12. Спектр КР пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ до и после воздействия на нее излучения разной мощности лазера на XeCl : 1 — исходная пленка, 2–5 — мощности 90, 150, 250 и 400 мДж см^{-2} соответственно. Видно резкое уширение колебательных цепочечных мод, свидетельствующее о разупорядочении структуры [42].

отмечалось, могут возникать непосредственно в самих проводящих слоях.

В связи с затронутым в [42] вопросом представляется уместным коснуться результатов, полученных недавно авторами [160], которые провели прямые измерения фотоиндуцированного повышения T_c и проводимости пленки, ориентированной вдоль оси c , в зависимости от содержания кислорода в пределах $6,4 \leq x \leq 7$. Величины обеих характеристик убывают при обогащении пленок кислородом, обращаясь в нуль при $x = 7$. В то же время зависимость T_c от x подобна наблюдаемой в случае упорядочения вакансий для кристалла 1:2:3. Это дает основание предположить, что та часть эффекта, которая обнаруживает метастабильное поведение, обусловлена именно упорядочением вакансий.

Возвращаясь к проблеме влияния фотоиндуцирования на колебательные спектры, заметим, что применительно к купратам этот эффект, по-видимому, впервые наблюдался в случае La_2CuO_4 и приписывался сильному ЭФВ [161]. Авторы [162, 163] сообщают, что ими обнаружены в наведенных ИК спектрах образцов 1:2:3 тетрагональной фазы две фононные моды 435 и 510 см^{-1} с симметрией A_g , связанные с движениями ионов кислорода перпендикулярно слоям Cu–O. Аналогичные наблюдения сделаны в работе [164] и сопоставлены с образованием носителей в проводящих слоях. К еще более радикальным выводам приходят авторы [120], которые на основании полученных данных для спектров КР и ИК поглощения в 1:2:3, как и в [164], допускают,

что фотоиндуцирование сопровождается локальной деформацией кристаллической решетки вблизи фазового перехода, приводящей к образованию поляронов и биополяронов. При этом эффект связывается с ангармоническим взаимодействием мод порядка 485 и 510 см^{-1} , активных в спектрах КР и ИК поглощения соответственно. По мнению названных авторов, последнее обстоятельство является причиной асимметрии двухъямного потенциала.

С нашей точки зрения, очень важный шаг в приложении динамической спектроскопии КР к изучению ВТСП в затронутом выше ракурсе сделан в работах [165, 166]. Ее авторы поставили перед собой и решили задачу выявления роли ЭФВ неравновесных носителей в процессе ВТСП. При этом использованы результаты измерения относительной интенсивности $I_{\text{ст}}/I_{\text{ант}}$ в пикосекундном режиме возбуждения. Объектами такого тонкого и уникального эксперимента были пленки 1:2:3, причем изучались два существенно разных по своей природе колебания с частотами 340 и примерно 500 см^{-1} . Возбуждающее излучение одновременно служило источником фотоиндуцирования добавочных носителей, концентрация которых задавалась варьированием мощности импульсной накачки. Обнаружилось, что названные колебания качественно по-разному взаимодействуют с решеткой, а именно, для того из них (порядка 500 см^{-1}), в котором участие принимают апексные атомы кислорода, неравновесная концентрация возбужденных фононов растет с изломом вблизи фазового перехода, а для колебаний 340 см^{-1} , напротив, падает. Этот результат ставится в связь с возникновением сильного ЭФВ в первом случае и с образованием решеточных поляронов.

При исследовании частотной зависимости резонансного КР от купратов уже давно замечена отчетливая связь спектров с тем или иным электронным возбужденным состоянием. На это мы обращали внимание в разделе 4, посвященном феномену высокочастотных полос. Очень поучительны и однозначно интерпретируемы результаты, полученные при возбуждении КР в разных зонах структурированной полосы поглощения — в видимой и близкой ИК областях спектра [41].

На рисунке 6 приводился спектр КР керамики 1:2:3 последнего типа. Его характерная особенность заключается в появлении относительно очень интенсивных обертонов колебания 505 см^{-1} . Это неопровержимо доказывает, что в данном случае мы имеем дело с локальными центрами рассеяния весьма малых размеров.

Совершенно иная картина наблюдается при возбуждении спектра КР того же образца излучением аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Как видно на рис. 13, спектр образован другим набором колебательных мод. И главное, в нем не обнаруживается никаких признаков рассеяния высшего порядка. Следовательно, ему соответствует протяженная кристаллическая структура, которая исключает проявление франк-кондоновского механизма КР.

Что касается спектра, обязанного мелкомасштабным неоднородностям образца, то авторы [41] связали его специфику с ролью колебаний апексных атомов кислорода. Продолжая эту мысль, можно ввести в рассмотрение и вполне возможный вклад в формирование этих неоднородностей со стороны кислородных вакансий разного типа. Во всяком случае обсуждаемые факты поддаются предположительному истолкованию.

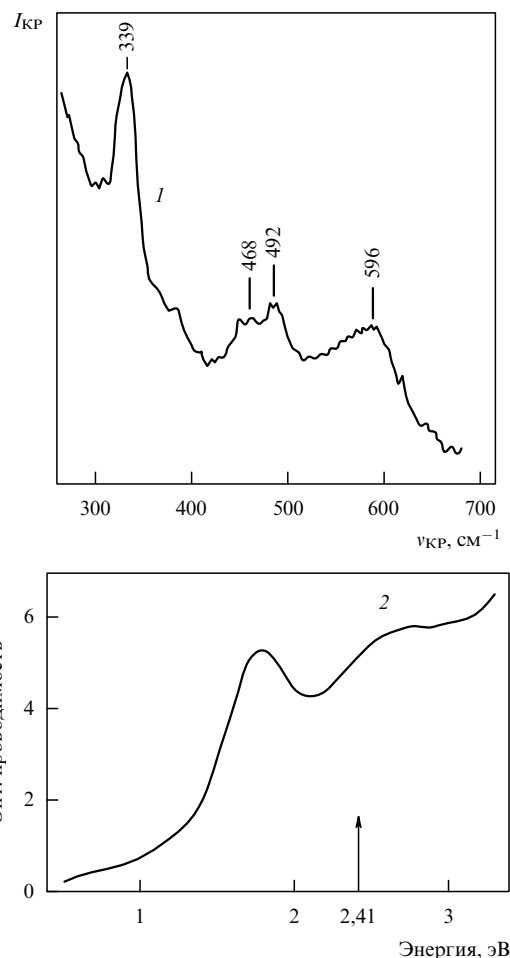


Рис. 13. Спектр КР керамики 1:2:3, возбужденный излучением 514,5 нм аргонового лазера (1). Резонансные условия иллюстрирует кривая (2), на которой показан ход фотопроводимости такого же образца [41].

Труднее обстоит дело с родственным экспериментальным материалом. Так, авторы [167] сообщают, что при исследовании монокристалла 1:2:3 без двойникования ими наблюдался узкий резонанс у 2,2 эВ вдоль цепочек, выражающийся в усилении запрещенных правилами отбора для КР двух колебательных мод. Предложены два механизма эффекта, в одном из которых учитываются особые свойства состояния $\text{Cu}(1)d(yz)$ цепочечной меди, в другом — влияние кислородных вакансий. Предпочтение отдается первому из них.

Другие результаты на близкую тему получены в [168], где внимание обращается к тому, что при определенной геометрии эксперимента в спектре КР обнаруживается отчетливый пик у 2,5 эВ (рис. 14). Исходя из ранее предложенной модели [169, 170], авторы [168] апеллируют к свойствам основного электронного состояния, формируемого нечетной комбинацией орбиталей ионов апексного кислорода, которая ввиду иной четности не гибридизуется с орбиталями $\text{Cu}(1)dy^2z^2$ и $d_{3z^2-r^2}$, а с другими орбиталями последнего образует π -связи.

Подытоживая все изложенное в обзоре ранее, можно утверждать, что в структурном отношении и с учетом спектроскопических свойств купраты представляют собой соединения, которые разумно рассматривать как образованные двумя медь-кислородными подсистемами

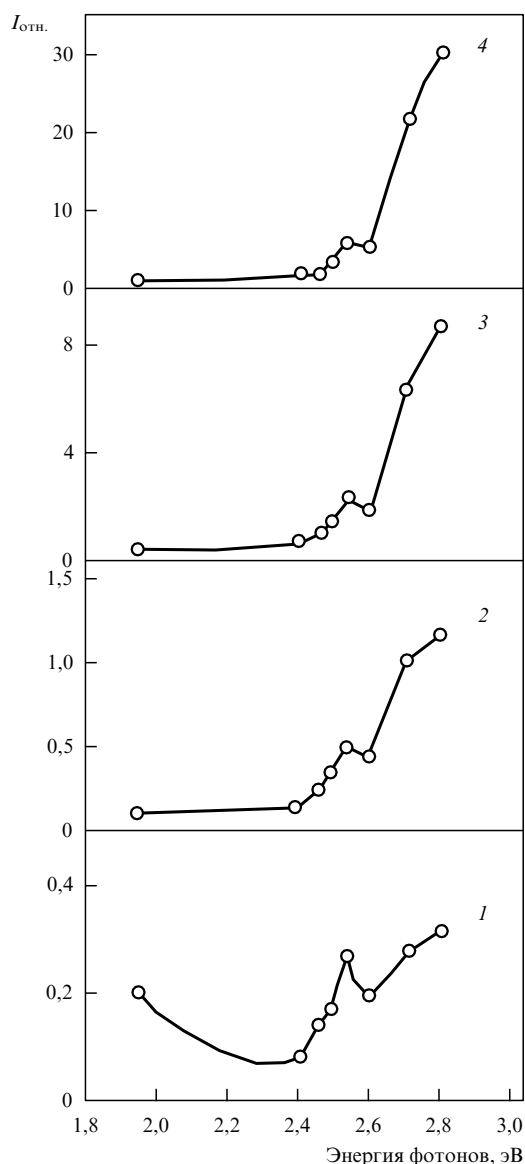


Рис. 14. Спектр возбуждения КР полносимметричных фононов в монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ для zz -поляризации: 1–4 — фононы 116, 150, 435 и 500 см^{-1} соответственно. Виден пик неизвестного происхождения у примерно 2,5 эВ [168].

— цепочками и слоями. Именно такой взгляд последовательно развивается в работах [171–173]. В последнее время он распространен и на некоторые другие свойства этих материалов [174].

6. Квантовые биения в физике ВТСП

Первым попыткам применения этого метода к исследованию купратов предшествовала серия экспериментов с более простыми, хотя и непрозрачными образцами, такими как металлы и полупроводниковые материалы. Одновременно разрабатывались адекватные теоретические представления. С нашей точки зрения, при этом особого внимания заслуживают результаты, полученные в работе [175].

Отправляясь от того факта, что металлам, например Sb, Bi и Te, в спектрах резонансного КР присущи колебательные моды симметрии A_{1g} и E_g , а в виде квантовых

биений обнаруживается только первая из них, авторы [175] развили теорию, в которой учитываются скорости процессов возбуждения электронов в сопоставлении с релаксацией ядер. В ней принимается, что электронная подсистема при воздействии на нее сверхтонкого (с длительностью в несколько фемтосекунд) импульса накачки быстро приходит в квазиравновесное состояние за время, меньшее характерных значений для релаксации колебаний. Иначе говоря, электронный переход совершается столь быстро, что движения ядер не успевают приспособиться к новому равновесному расстоянию.

В материалах с колебательными модами типа симметрии A_{1g} квазиравновесная координата изменяется в отсутствие структурной перестройки образца, чему и соответствует случай, когда когерентные колебания совершаются около старого положения равновесия ядер. Из предложенного механизма делается очень важный вывод, что генерация когерентных колебаний в общем является исключительным свойством высокосимметричных мод, чем авторы [175] и объясняют полученные ими результаты. Впрочем, делается оговорка, что дело может обстоять иначе, если в момент действий накачки система испытывает фазовый переход.

Отвлекаясь пока от замечания чисто методического характера, которое может поставить под сомнение корректность самого эксперимента, акцентируем внимание на другом. Как нам кажется, предложенная модель применима только к простым молекулярным системам или же к низкоразмерным твердотельным структурам (нанокристаллам, кластерам и локализованным состояниям), когда при электронном возбуждении для полносимметричных координат заметно меняется равновесное расстояние между ядрами и в области резонанса спектр КР описывается франк-кондоновским механизмом. В противном случае все соображения авторов цитированной работы теряют под собой почву.

Применительно к материалам ВТСП, как это ни удивительно, ситуация значительно благоприятнее, если учесть специфическую морфологию их строения. С другой стороны, для них формирование спектра квантовых биений может происходить вблизи фазового перехода. Именно эти обстоятельства позволяют рассчитывать на обнаружение таких биений и для неполносимметричных мод. Вероятно, подходящим кандидатом на такого рода эксперимент была бы колебательная мода с частотой 210 см^{-1} и с симметрией B_{2g} купратов 1:2:3 — одна из самых интенсивных в спектре резонансного КР для поляризации zx [54]. Полученные результаты могли бы стать критерием адекватности самой модели эксперименту.

Рассматривая теоретически эффект квантовых биений на молекулярном уровне, авторы [176] приходят к заключению, что он возможен лишь при нарушении адиабатического и кондоновского приближений. Если это можно распространить и на случай твердых тел, в частности купратов, то отсюда вытекает важность учета специфики колебаний апексных ионов кислорода, а именно, их неадиабатичности. Последнее можно сформулировать иначе: заведомо сильная неадиабатичность некоторых колебаний в купратах благоприятствует развитию в них процессов формирования когерентных мод, проявляющихся в виде спектра квантовых биений.

Распространение последнего метода на материалы ВТСП выгодно во многих отношениях. Самое общее и

важное заключается в том, что он дает новую и независимую информацию о всех характеристиках колебательных мод, притом в их динамике, т.е. в разных фазах этих мод в масштабе реального времени. Тем самым, в частности, открываются и перспективы прямых измерений временного хода ЭФВ.

Косвенные данные о характере протекания некоторых процессов после оптического возбуждения разных систем ранее извлекались из контура полос стационарных спектров КР или же ИК поглощения. Но при этом возникали серьезные принципиальные трудности правильной идентификации истинной природы измеряемых величин. Это, например, относится к проблеме разделения эффектов дефазировки колебаний и скорости их релаксации. Важно и другое — низкая чувствительность традиционных методов по сравнению с прямым, каковым является спектроскопия квантовых биений. Здесь имеется к тому же еще одна возможность усовершенствования техники эксперимента — это использование для накачки скоррелированных по фазе весьма длинных цугов световых импульсов.

Насколько известно автору, первая попытка исследования купратов с помощью резонансного ВВКР принята в [46]. Спектры возбуждались по двухимпульсной схеме и наблюдались в виде квантовых биений на краю полосы пропускания пленки 1:2:3 со стехиометрическим индексом $x \approx 0,4$. Варьируя конкретные значения x , удавалось получить вещество в обоих его фазах. При этом именно для полупроводниковой пленки четко обнаружилось осцилляция на частоте 142 см^{-1} моды, которая принадлежит к группе симметрии A_{1g} , а потому активна в обычных спектрах КР. При переходе вещества в сверхпроводящее состояние рассматриваемая мода исчезала из спектра квантовых биений, что, казалось бы, прямо противоречит выводам теории [175].

Принимая во внимание представления о резонансном характере рассматриваемого спектра, авторы [46] объяснили обсуждаемый эффект специфическими для него правилами отбора в сильно поглощающих средах. Но при таком подходе оказались вне поля зрения факты активности высокосимметричных мод в спектрах резонансного ВВКР не только ряда сильно поглощающих металлов и окислов [175], да и самой пленки диэлектрической фазы исследованного купрата [46]. В настоящее время ясно, что авторы [46] упустили из виду другую, тривиальную возможность интерпретации эффекта, апеллируя к тому, что переход в сверхпроводящее состояние сопровождается резким повышением поглощения импульсов накачки и опроса, которое в свою очередь чревато падением чувствительности всего комплекса аппаратуры.

То, что дело обстоит именно так, убедительно показано в [47], где для регистрации выходных сигналов — изменений отражательной способности пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $x < 0,10$ применены новые приемы и схемы. При этом авторам удалось уверенно фиксировать относительные значения величин $\Delta R/R_0$, равные 10^{-7} , тогда как пороговая чувствительность измерений в работе [46] была на два порядка меньше.

К уже описанным особенностям эксперимента в [47] добавим еще некоторые детали. Подлежащие изучению пленки готовились двумя методами — распылением исходного вещества лазерным излучением или же пропусканием через образец постоянного тока. Подложкой

служил кристалл SrTiO_3 . В обоих случаях результаты исследования оказались идентичными. Толщины пленок были достаточно велики (300 нм), чтобы подавить вредные интерференционные эффекты. Для исключения случайных ошибок эксперименты проводились с десятью образцами. Температура варьировалась в пределах от 4 до 330 К. Предварительно установлено, что за счет накачки нагрев пленки был менее 2 К. Их стехиометрия контролировалась с помощью методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Осциллирующие выходные сигналы анализировались методом скоростного преобразования Фурье. Изучались амплитуда, ширина и дефазировка мод с частотами 150 и 120 см^{-1} .

Приведем некоторые из полученных в [47] результатов в виде иллюстраций. На рисунке 15 показано поведение отраженных сигналов при температурах образцов выше и ниже T_c . Во вставках даются рабочие участки спектров. Видно, что в зависимости от температуры образцов происходит обращение интенсивностей обеих мод. Одновременно наблюдается небольшое смещение их частот. С использованием литературных данных оба эффекта истолкованы на основе учета временной зависимости диэлектрической проницаемости и температурного поведения тензора КР. Принята также во внимание и форма соответствующих колебаний.

В контексте представленного обзора наиболее интересно поведение выходного сигнала в зависимости от температуры пленки. Как видно из рис. 16, для моды с частотой 150 см^{-1} характерны значения $\Delta R/R_0$, состав-

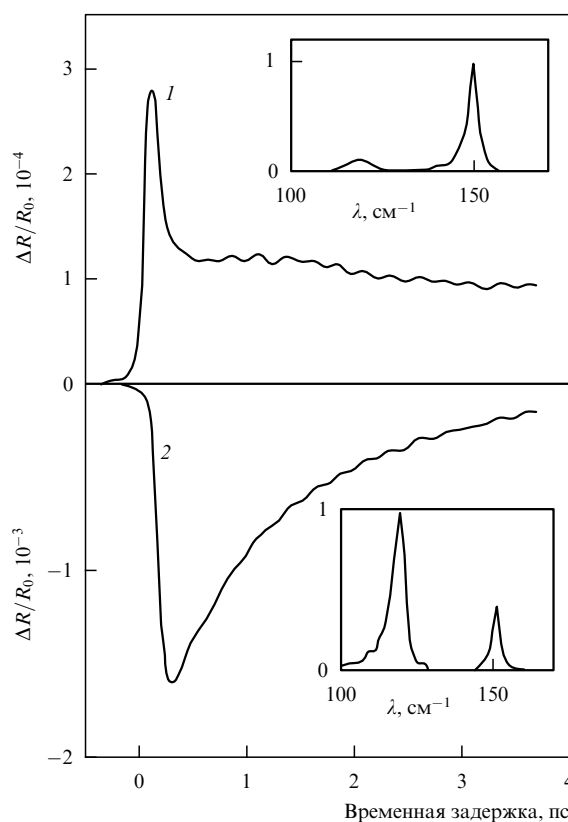


Рис. 15. Временные изменения отражательной способности пленок 1:2:3 для сверхпроводящей фазы при температурах 300 К (1) и 40 К (2). На вставках полосы КР, зарегистрированные методом скоростной спектроскопии с преобразованием Фурье [47].

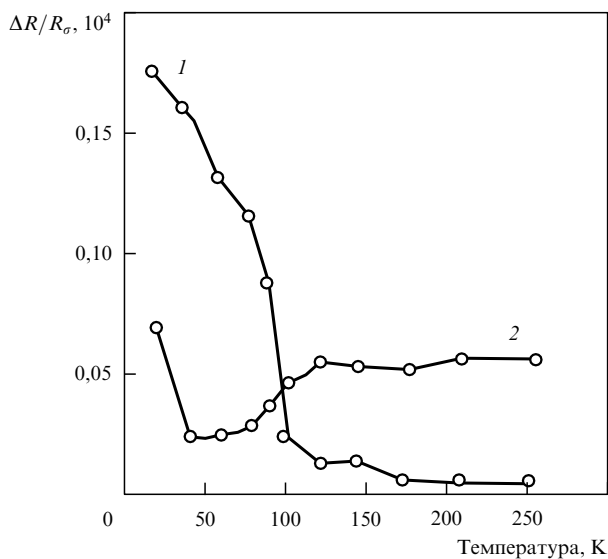


Рис. 16. Температурная зависимость фотоиндуцированных изменений отражательной способности пленки 1:2:3 в сверхпроводящей фазе. Измерения для колебательных мод 120 (1) и 150 см⁻¹ (2) [47].

влияющие по порядку величины 5×10^{-6} при температурах пленки от самой высокой (~ 250 К) и вплоть до 120 К. Далее наблюдается небольшое падение измеряемой величины с неглубоким минимумом около 50 К. Напротив, моде 120 см⁻¹ сначала соответствуют предельно низкие значения сигнала, который весьма резко, скачкообразно возрастает вблизи T_c .

Оба рассматриваемых колебания совершаются вдоль оси c кристалла 1:2:3. Но в последнем случае (120 см⁻¹) ионы бария находятся в частичном окружении апексных кислородов. Поэтому приходится считаться с возможным влиянием движения ионов бария на процесс переноса заряда от цепочек к слоям, что усиливается фазовой однородностью действующих волн. Еще более резкого скачка измеряемого сигнала, связанного, как мы предполагаем, также с импульсным возрастанием числа носителей в проводящих слоях, следует ожидать для тех полносимметричных мод с частотой около 500 см⁻¹, в которых прямое участие принимают ионы кислорода O(4).

В соответствие со всем изложенным выше на данном этапе исследований преждевременно со всей уверенностью пока утверждать, что в поведении резонансного ВВКР сверхпроводящей фазы купратов свою роль не играют и своеобразные правила отбора, присущие этому эффекту. Данный вопрос все еще сохраняет свою актуальность, и несомненно, что исследования в этом направлении будут продолжаться [177, 178].

7. Целесообразность, перспективы и пути использования новых методов спектроскопии КР

В обзоре неоднократно акцентировалось внимание на множестве фактов, свидетельствующих о кластерной структуре некоторых купратов. Эта проблема получила свое дальнейшее развитие в серии работ последних лет на примере систем, способных к стеклованию. Так, авторам [179] с использованием методов рентгеновской дифрак-

ции, дифференциального термического анализа и электронной микроскопии высокого разрешения впервые удалось наблюдать фазовое расслоение при закалке стекол от расплава в системе Bi–Sr–Ca–Cu–O, сопровождающееся выпадением кристаллов сверхпроводящей модификации, чьи размеры составляют 5–10 нм. В [180] эксперименты были перенесены на ту же систему с добавкой Pb. Эти обстоятельства выдвигают на передний план задачу адаптации к новым условиям и метода спектроскопии КР.

В этом качестве пригодны исследования низкочастотной области акустических колебаний (ниже примерно 100 см⁻¹) [181]. Их описание покоится на основе модели сплошного упругого тела. Применительно к случаю частицы сферической формы при этом показано, что акустические моды распадаются на сфероидальные (s) и крутильные (T) с частотами, зависящими от продольной (v_l) и поперечной (v_t) скоростей звука, и описываются выражением

$$\omega_{l,n}^{s,T} = \eta_{l,n}^{s,T} \frac{v_t}{2\pi a c}, \quad (7.1)$$

в котором a — радиус частицы, η — числовые коэффициенты, определяемые соотношением v_t/v_l , l — угловой момент, $n = 1, 2, 3, \dots$ — номер колебания. Допустимые значения l задают конечное число степеней свободы. Оказалось, что в спектре КР активны моды с $l = 0, 2$, причем с заметной интенсивностью проявляется лишь небольшое их число. Важно, наконец, что изучение низкочастотной акустической ветви КР позволяет делать качественные оценки степени контакта частиц с окружающей матрицей, т.е. в конечном итоге судить о том, в какой мере их поверхность свободна [182].

Подход к твердому телу как упругой среде в связи с возможной ролью его оптических мод в феномене сверхпроводимости использован недавно в работе [183].

Мы уже отмечали, что хорошие перспективы в отношении изучения низкочастотных акустических мод имеет спектроскопия квантовых биений несмотря на незавершенность ее теоретических основ.

Не боясь преувеличения, автор склонен утверждать, что в связи с проблемой ВТСП исключительно большое значение мог бы иметь метод резонансного гиперкомбинационного рассеяния.

Оптимизм вселяет то обстоятельство, что повышенная фотонность этого процесса по сравнению с обычным КР чревата радикальным изменением правил отбора для соответствующих квантовых переходов. В итоге не только активизируется ряд колебательных мод, запрещенных в обычном КР, но и при известных условиях проявляются такие из них, которые неактивны ни в спектрах КР, ни в ИК поглощении ("молчащие моды") [136]. Представляется весьма интересным, например, исследование с помощью этого метода упоминавшегося эффекта фотоиндуцирования носителей в цепочках и проводящих слоях, чему благоприятствуют правила отбора для РКР.

С точки зрения экспериментатора очень существенно, что повышенная фотонность процесса ГКР влечет за собой резкое (на порядки величин) понижение его сечения. Тем самым создаются громадные трудности регистрации спектров этого типа в купратах, даже при реализации оптических резонансов.

Так как возможности исследования не только спектров ГКР, но и обычного КР в сильной степени зависят от значительных потерь на поглощение падающего и рассеянного излучений в образцах купратов, то автору представляется реальным и адекватным ситуации новый вариант эксперимента. Он основан на хорошо известных в литературе методов и приемов изучения оптических квантово-размерных эффектов в нанокристаллах полупроводниковых веществ, вроде CdS, которые вводятся в стеклянные матрицы. При этом образцы сохраняют оптическую прозрачность, а край их поглощения в соответствии с теорией резко смещается в коротковолновую сторону спектра [184].

Таким образом, идея заключается в получении сильно разбавленных твердых растворов сверхпроводящих материалов, что позволяет рассчитывать на оптимизацию поглощения тривиальным путем, а при благоприятных обстоятельствах и за счет размерного смещения его границы. Конечно, для решения этой задачи требуется подобрать подходящую матрицу и разработать технологию ее использования. Важно также отметить, что в предлагаемых условиях эксперимента не исключено и повышение T_c [185].

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что при современном уровне техники преодолели и трудности, возникающие из-за исключительно низких сечений самого процесса ГКР. В связи с этим сошлемся на недавнюю публикацию [186], где сообщаются результаты исследования нанокристаллов CdS. Спектры резонансно возбуждались импульсным излучением перестраиваемого по частоте лазера на стержне Ti: сапфир в диапазоне от 1,35 до 1,72 эВ. Пиковая мощность составляла 1 кВт, длительность импульсов — 30 нс, частота их следования — 3 кГц. Для регистрации выходных сигналов служил многоканальный приемник. Спектральный прибор — простой монохроматор. Разрешение составляло 25 см^{-1} . В основном, аналогичная аппаратура использовалась позже и при исследовании нанокристаллов CdBr [187]. Курьезно, что спектры обычного резонансного КР от тех же объектов пока еще не описаны. От них получены также спектры квантовых биений.

Вряд ли можно считать условия эксперимента в цитированных сообщениях оптимальными. К настоящему времени большие успехи достигнуты в создании новых типов лазеров такого действия. Так, например, в работе [188] описан лазер, генерирующий тераваттные импульсы длительностью 45 фс и частотой повторения 10 Гц. Поскольку при столь коротких импульсах риск разрушения образцов невелик, то не исключено, что именно на основе их применения удастся оптимизировать эксперименты по РГКР и, возможно, проводить измерения с временным разрешением.

Очень большое значение для всей физики ВТСП в литературе придается ангармоническим свойствам реальных колебательных мод купратов, с чем, вероятно, связано и их сильное взаимодействие, что непосредственно проявляется и в спектрах КР. При этом имеется в виду естественная ангармоничность. Но ее можно индуцировать весьма мощным световым полем в процессе моноимпульсного ВКР. Эта техника позволяет создать значительную заселенность возбужденных колебательных уровней, а в пределе перевести в первое возбужденное состояние половину рассеивающих частиц, т.е. в конечном итоге обеспечить высокую концентрацию ангармонических осцилляторов.

Совершенно ясно, что при этом в момент действия импульса накачки должны радикальным образом измениться условия протекания процесса ВТСП, в частности, за счет всплеска плотности носителей, а вместе с тем и характер самого фононного спектра.

Трудность подобных экспериментов заключается в том, что весьма мощные световые импульсы способны разрушать образцы, особенно в тех случаях, когда возбуждение ВКР ведется вблизи или внутри полос их собственного поглощения. Чтобы свести этот вредный эффект к минимуму, необходимо работать с очень короткими импульсами, например пикосекундной длительности. Если полосы КР исследуемых образцов широки, то это выгодно еще и потому, что тем самым будет снижаться и порог генерации ВКР. Именно так обстоит дело со спектрами КР купратов.

Итак, эксперименты с моноимпульсным ВКР в сверхпроводящих материалах, по нашему мнению, имеют ясный физический смысл, и не исключено, представляют чисто утилитарный интерес, а возможности их реализации кажутся автору вполне благоприятными.

В отличие от рассмотренного выше "классического" ВКР, процесс беспорогового ВКР не требует применения импульсов излучения исключительно большой мощности. Его сущность состоит в следующем.

Представим себе, что на систему действуют два световых импульса существенно разной интенсивности с частотами ω_1 и ω_s и волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_s . При их совмещении во времени и пространстве в образце в нем раскачиваются когерентные колебания, которые образуют упругие волны $\omega_0 = \omega_1 - \omega_s$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_s$, где ω_0 — частота одной из активных в рассеянии колебательных мод. На ней-то и развивается беспороговый процесс ВКР, причем слабое излучение на частоте ω_s усиливается за счет излучения ω_1 . Это происходит благодаря колебательному резонансу. Такие спектры, подобно спектрам ВВКР, также можно возбуждать достаточно длинным пучком импульсов. При использовании зондирующего импульса с управляемой временной паузой эта техника позволяет проводить кинетические измерения.

Беспороговое ВКР отличается очень высокой чувствительностью и избирательностью, что хорошо иллюстрируется примером из работы [189], автором которой удалось получить хороший спектр в режиме пикосекундного возбуждения от монослоя п-нитробензойной кислоты, адсорбированной на поверхности алюминия. В литературе имеются также данные об использовании колебательных резонансов к изучению поляритонов в плавленом кварце по спектрам гиперкомбинационного КР [190]. Очень соблазнительно и перспективно распространение такого рода экспериментов и на случай купратов.

8. Заключение

Будучи одним из блистательных открытий в области физики за последнее десятилетие, эффект ВТСП сразу же привлек к себе внимание теоретиков и экспериментаторов, владеющих большинством современных средств и методов изучения структуры и разных свойств твердого тела. Среди них видное место занимает спектроскопия КР. Тем не менее задача интерпретации полученных результатов все еще не получила исчерпывающего и непротиворечивого решения.

К настоящему времени стало вполне очевидным, что в механизме названного эффекта значительную, если не главную, роль играют фононы. Это обстоятельство настоятельно требует учета их особых свойств, таких как ангармоничность, неадиабатичность, когерентность и др., что уже продемонстрировано в большом числе публикаций. Столь же очевидно, что такие исследования должны проводиться в контексте общих представлений о структуре вещества и особенностей спектроскопии КР — одного из методов диагностики. Именно в таком ключе составлен данный обзор.

При обсуждении структурных вопросов заслуживает внимания подход, основанный на представлениях о локализованных парах валентных электронов, в котором учитываются донорные и акцепторные свойства партнеров образующихся химических связей. С привлечением дополнительных соображений при этом удается качественно интерпретировать поведение некоторых купратов с цепочечной структурной подсистемой. Кроме того, это открывает прямой путь к сопоставлениям и полезным аналогиям с рядом сложных органических соединений, рассматриваемых в качестве модельных. Тем самым в теорию КР таких купратов вводится понятие волн зарядовой плотности, важное для трактовки результатов.

Традиционная спектроскопия КР в течение многих лет обогащалась различными вариантами, в том числе позволяющими проводить временные измерения. При этом исключительное значение приобрел метод квантовых биений, отслеживающий ход процессов в масштабе реального времени. И хотя применительно к купратам на эту тему выполнены пока всего две работы, перспективы его использования в связи с проблемами ВТСП трудно переоценить. Многообещающими результатов можно, например, ожидать при изучении временного протекания ЭФВ.

Поскольку купраты по самой своей природе склонны к образованию кластеров, то кажется разумным распространить на круг этих соединений метод низкочастотной акустической спектроскопии КР. Не исключено, что в режиме квантовых биений при этом удастся резко повысить чувствительность определений и радикально избавиться от вредного влияния фона вблизи возбуждающей линии.

По мнению автора, очень интересны, а потому актуальны эксперименты с ВКР, возбуждаемым мощным моноимпульсом излучения. Таким путем в системе можно реализовать ситуацию значительной наведенной ангармоничности, а следовательно, оказать в момент действия импульса сильное влияние на весь ход процесса ВТСП и на вид фоновых спектров.

Весьма перспективным, в частности, для идентификации истинной физики феномена фотоиндуцированного ВТСП был бы метод гиперкомбинационного рассеяния, которое подчиняется своеобразным правилам отбора и позволяет наблюдать новые по сравнению с обычным КР колебательные моды, например, разрешенные только в ИК спектрах.

Для реализации намеченной программы в качестве объектов исследования целесообразно выбрать весьма тонкие сверхпроводящие пленки с островной структурой. Альтернативными системами могут оказаться твердые растворы нанокристаллов сверхпроводящих материалов, введенных в стекляющие или органические матрицы. Это потребует разработки соответствующих технологий.

Автор благодарит В.Г. Маслова и А.В. Баранова за критическое прочтение рукописи и М.Я. Центр за помощь при оформлении рисунков.

Список литературы

- Bednorz J G, Muller K A Z. *Phys. Rev. B* **64** 189 (1986)
- Wu M K et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 908 (1987)
- Вендик О Г и др., в сб. *Высокотемпературная сверхпроводимость* Т. 1 (Л.: Машиностроение, 1990) с. 7
- Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
- Maxwell E. *Phys. Rev.* **78** 477 (1950)
- Reynolds C A. *Phys. Rev.* **78** 487 (1950)
- Элиашберг Г М. *ЖЭТФ* **38** 966 (1960)
- Allen Ph B, Dynes R C. *Phys. Rev. B* **12** 905 (1975)
- Gulbaator T et al. *Physica C* **185–189** 1529 (1991)
- Ott K C et al. *Phys. Rev. B* **39** 4285 (1989)
- Grawford M K et al. *Phys. Rev. B* **41** 2829 (1990)
- Frank J P et al. *Phys. Rev. B* **44** 5318 (1991)
- Bornemann H, Morris D. *Phys. Rev. B* **44** 5322 (1991)
- Frank J P et al. *Physica C* **185–189** 1579 (1991)
- Hardy J R, Floeken J N. *Phys. Rev. Lett.* **60** 2191 (1988)
- Mustre de Leon J et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 1675 (1990)
- Phillips J C. *Solid State Commun.* **18** 831 (1976)
- Ngai K L, Reinecke T L. *Phys. Rev. B* **16** 1077 (1977)
- Testardi L R. *Rev. Mod. Phys.* **47** 637 (1975)
- Phillips J C. *Phys. Rev. Lett.* **64** 1605 (1990)
- Берсукер Г И и др. *Сверхпроводимость* **5** 1003 (1992)
- Abeles B, in *Appl. Sol. State Sciences* Vol. 6 (Ed. R Wolf) (New York: Acad. Press, 1976)
- Бобович Я С. *УФН* **162** 81 (1992)
- Бобович Я С. *Опт. и спектр.* **75** 1230 (1993)
- Albrecht A C J. *Chem. Phys.* **34** 1476 (1961)
- Tang J, Albrecht A C, in *Raman Spectroscopy* Vol. 2 (Ed. H A Szymansky) (New York: Plenum Press) p. 33
- Мартин Р М, Фаликов Л М. *Рассеяние света в твердых телах* (Под ред. М Кардоны) (М.: Мир, 1979) с. 169
- Кардона М. *Рассеяние света в твердых телах* Вып. 2 (Под ред. М Кардоны и Г Гюнтеротта) (М.: Мир, 1984) с. 35
- Гаспаров Л В и др. *ЖЭТФ* **96** 2115 (1989)
- Мисочко О В, Шерман Е Я. *Сверхпроводимость* **5** 1655 (1992)
- Арсланбеков А Х и др. *ФТТ* **34** 3283 (1992)
- Гинзбург В Л. *Сверхпроводимость* **5** 1 (1992)
- Ginzburg V L. *Helv. Phys. Acta* **65** 173 (1992)
- Гинзбург В Л, Максимов Е Г. *Сверхпроводимость* **5** 1543 (1992)
- Heyen E T et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 3048 (1990)
- Heyen E T et al. *Phys. Rev. B* **45** 3037 (1992)
- Friedl D et al. *Solid State Commun.* **78** 291 (1991)
- Liu R et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 3709 (1993)
- Гончаров А Ф и др. *ЖЭТФ* **94** 321 (1988)
- Белоусов М Н и др. *ФТТ* **34** 2804 (1992)
- Zamboni R et al. *Solid State Commun.* **70** 813 (1989)
- Singh R K et al. *Phys. Rev. B* **51** 9155 (1995)
- Hemley R J, Mao H K. *Phys. Rev. Lett.* **58** 2340 (1987)
- Lyons K B et al. *Phys. Rev. B* **36** 5392 (1987)
- Cheng T K et al. *Appl. Phys. Lett.* **57** 1004 (1990)
- Chwalek J M et al. *Appl. Phys. Lett.* **58** 980 (1991)
- Albrecht W et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1451 (1992)
- Chwalek J M, Dykaar R. *Rev. Sci. Instrum.* **61** 1273 (1990)
- Poberaj I et al. *Phys. Rev. B* **42** 393 (1990)
- Chekalin S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3860 (1991)
- Франк-Каменецкая О В и др., в сб. *Высокотемпературная сверхпроводимость* Т. 1 (Л.: Машиностроение, 1990) с. 204
- Франк-Каменецкая О В и др., в сб. *Высокотемпературная сверхпроводимость* Т. 1 (Л.: Машиностроение, 1990) с. 191
- Yoshida M et al. *Phys. Rev. B* **44** 11997 (1991)
- Китаев Ю Э и др. *ФТТ* **36** 865 (1994)
- Cohen R E et al. *Phys. Rev. Lett.* **60** 817 (1988)
- Baricic S, Batistic I. *Europhys. Lett.* **8** 765 (1989)
- Zeyher R Z. *Phys. B* **80** 187 (1990)
- Eschring H, Seifert G. *Solid State Commun.* **64** 521 (1987)
- Eschring H. *Physica C* **159** 545 (1989)
- Сыркин Я К. *Ж. Всес. хим. об-ва Д.И. Менделеева* **7** 401 (1962)
- Сыркин Я К. *Усп. хим.* **38** 397 (1962)
- Бобович Я С. *Опт. и спектр.* **14** 647 (1963)
- Левин А А и др. *Усп. хим.* **38** 193 (1969)
- Паулинг Л. *Природа химической связи* (М.–Л.: Госхимиздат, 1947) с. 368
- Сыркин Я К, Дяткина М Е. *Химическая связь и строение молекул* (М.–Л.: Госхимиздат, 1946)
- Tranquada J M et al. *Phys. Rev. B* **38** 8893 (1988)
- Элиашберг Г М, в сб. *Физические свойства ВТСП* (М.: Мир, 1990) с. 505
- Волькенштейн М В. *Строение и физические свойства молекул* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1955) с. 186
- Uimin G V et al. *Physica C* **152** 481 (1992)
- Yacoby Y, Ehrenfreund E, in *Light Scattering in Solids* Vol. 6 (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1991) p. 73
- Peierls R F. *Quantum Theory of Solids* (Oxford: Clarendon Press, 1955)
- Su W P et al. *Phys. Rev. B* **22** 2099 (1980)
- Inoue I H et al. *Physica C* **185–189** 2691 (1991)
- Lyons K B et al. *Phys. Rev. B* **37** 2353 (1988)
- Sugai S. *Phys. Rev. B* **38** 6436 (1988)
- Ohana I. *Phys. Rev. B* **39** 2293 (1989)
- Ohana I. *Phys. Rev. B* **40** 2225 (1989)
- Yoshida M et al. *Phys. Rev. B* **44** 11997 (1991); **46** 6505 (1992)
- Wilson J A et al. *Adv. Phys.* **24** 117 (1975)
- Булаевский Л Н. *УФН* **120** 259 (1976)

81. Tessmann G R et al. *Phys. Rev.* **92** 890 (1953)
82. Kirsch W et al. *J. Phys. C* **7** 3633 (1974)
83. Haberkorn R et al. *Solid State Commun.* **12** 681 (1973)
84. Buchanan M et al. *J. Phys. C* **7** 439 (1974)
85. Migoni H et al. *Phys. Rev. Lett.* **37** 1155 (1976)
86. Bussmann A et al. *Ferroelectrics* **25** 343 (1980)
87. Bussmann-Holder A et al. *Phys. Rev. B* **39** 9214 (1989)
88. Bussmann-Holder A et al. *Phys. Rev. B* **39** 207 (1989)
89. Bilz H et al. *Ferroelectrics* **73** 498 (1987)
90. Bussmann-Holder A et al. *Phys. Rev. B* **43** 13728 (1991)
91. Iijima S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 1790 (1987)
92. Hervien M et al. *Europhys. Lett.* **4** 205 (1987)
93. Khachtaryan A G et al. *Phys. Rev. B* **37** 2243 (1988)
94. Sarikaya M, Stern E A *Phys. Rev. B* **37** 9373 (1988)
95. Hiroi Z et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** Pt. 2 L580 (1988)
96. Ichinashi T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L594 (1988)
97. Ионов С П и др. *ДАН* **341** 28 (1995)
98. Phillips J C et al. *Nature (London)* **325** 121 (1987)
99. Thomsen C, in *Light Scattering in Solids* Vol. 6 (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1991) p. 285
100. Copper S L et al. *Phys. Rev. B* **37** 5920 (1988)
101. Герасимов В П и др. *Опт. и спект.* **58** 707 (1985)
102. Бобович Я С, Борткевич А В *УФН* **103** 1 (1971)
103. Iqbal E S et al. *Phys. Rev. B* **36** 2283 (1987)
104. Stavola M et al. *Phys. Rev. B* **36** 850 (1987)
105. Thomsen C et al. *Phys. Rev. B* **37** 9860 (1988)
106. Jorgensen J D et al. *Physica C* **153–155** 578 (1988)
107. Fleming R M et al. *Phys. Rev. B* **37** 7920 (1988)
108. de Fontaine D et al. *Nature (London)* **343** 544 (1990)
109. Burns G et al. *Solid State Commun.* **75** 893 (1990)
110. Chaplot S L *Phys. Rev. B* **37** 7435 (1988)
111. Liu R et al. *Phys. Rev. B* **37** 7971 (1988)
112. Gasparov L V et al. *Physica C* **157** 341 (1989)
113. Feile R *Physica C* **159** 1 (1989)
114. Humblcek J et al. *Physica C* **206** 354 (1993)
115. McCarty K F et al. *Phys. Rev. B* **41** 8792 (1990)
116. Thomsen Ch, Cardona M, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors* Vol. 1 (Ed. D M Ginsberg) (Singapore: World Scientific, 1989) p. 409
117. а. Шерман Е Я *Сверхпроводимость* **6** 58 (1993)
b. Batistic I et al. *Phys. Rev. B* **40** 6896 (1989)
118. Genzel L et al. *Phys. Rev. B* **40** 2170 (1989)
119. Mihailovic D, Foster C M *Solid State Commun.* **74** 753 (1990)
120. Bates F E, Eldridge J E *Solid State Commun.* **64** 1435 (1987)
121. Krol D M et al. *Phys. Rev. B* **36** 8385 (1987)
122. McCarty K F et al. *Phys. Rev. B* **38** 2914 (1988)
123. Блумберг Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **49** 384 (1989)
124. Denisov U N et al. *Phys. Lett. A* **130** 411 (1988)
125. Абстрейтер Г и др. *Рассеяние света в твердых телах* Вып. 4 (Под ред. М Кардоны и Г Гюнтеродта) (М.: Мир, 1986)
126. Burns G et al. *Solid State Commun.* **75** 893 (1990)
127. Гаспаров Л В и др. *ЖЭТФ* **100** 1681 (1991)
128. Jorgensen J D et al. *Phys. Rev. B* **41** 4863 (1990)
129. Cava H J *Physica C* **165** 419 (1990)
130. Fischer et al. *Mol. Phys.* **29** 1063 (1975)
131. Gregory A R et al. *J. Chem. Phys.* **64** 3145 (1976)
132. Natsume Y J *Phys. Soc. Japan* **41** 607 (1976)
133. Natsume Y J, Ph. D. Thesis, Univ. of Tokyo, 1974
134. Tsuboi M, Hirakawa A J *J. Raman Spectrosc.* **5** 75 (1976)
135. Islapour R *Chem. Phys. Lett.* **234** 7 (1995)
136. Баранов А В, Бобович Я С, Петров В И *УФН* **160** 35 (1990)
137. Small G J, Yeung E S *Chem. Phys.* **9** 379 (1975); Champion P M, Albrecht A C *J. Chem. Phys.* **75** 3211 (1981)
138. Migardi M, Siebrand W J. *Chem. Phys.* **62** 1074 (1975)
139. Gregory A R et al. *J. Chem. Phys.* **65** 2071 (1976)
140. Henneker W H et al. *Chem. Phys. Lett.* **45** 407 (1977)
141. Henneker W H et al. *J. Chem. Phys.* **69** 1704 (1978)
142. Champion P M et al. *Solid State Commun.* **32** 7 (1979)
143. Stallard B R et al. *J. Chem. Phys.* **80** 70 (1984)
144. Maksimov E G, Shulga S V *Solid State Commun.* **97** 553 (1996)
145. Kresin V Z, Wolf S A *Phys. Rev. B* **49** 3652 (1994); *J. Supercond.* **7** 531 (1994)
146. Kudriavtsev E M et al. *J. Supercond.* **8** 201 (1995)
147. Fantini S et al. *Solid State Commun.* **93** 519 (1995)
148. Rice M J *Phys. Rev. Lett.* **37** 36 (1976)
149. Vardeny Z et al. *Phys. Rev. B* **36** 1535 (1987)
150. Kaplanov M G et al. *Phys. Status Solidi A* **13** K67 (1972)
151. Vardeny Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **51** 2326 (1983)
152. Horovitz B et al. *Synt. Metals* **9** 215 (1984)
153. Parkin S S et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 270 (1983)
154. Swietlik R et al. *Phys. Rev. B* **36** 6880 (1987)
155. Kinase W, Kawata S *Ferroelectrics* **130** 163 (1992)
156. Tutto I, Zawadowski A *Phys. Rev. B* **45** 4842 (1992)
157. Littlewood P B, Varma C M *Phys. Rev. B* **26** 4883 (1982)
158. Cava R J *Science* **247** 656 (1990)
159. Moeckly B H et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 1427 (1994)
160. Osquiguil E et al. *Phys. Rev. B* **49** 3675 (1994)
161. Kim J H et al. *Phys. Rev. B* **36** 7252 (1987)
162. Taliani C et al. *Solid State Commun.* **66** 487 (1988)
163. Taliani C et al., in *High-T_c Superconductors Electronic Structure* (Eds A Bianconi, A Marcelli) (Oxford: Pergamon Press, 1989) p. 95
164. Kim J H et al. *Phys. Rev. B* **38** 6478 (1988)
165. Poberaj I, Mihailovic D *Phys. Rev. B* **50** 6426 (1994)
166. Poberaj I, Mihailovic D *Physica C* **235–240** Pt. 2 1159 (1994)
167. Wake D R et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3728 (1991)
168. Мисочко О В, Шерман Е Я *ЖЭТФ* **99** 330 (1991)
169. Рашба Э И, Шерман Е Я *СФХТ* **3** 60 (1989)
170. Рашба Э И, Шерман Е Я *Письма в ЖЭТФ* **47** 404 (1988)
171. Kresin V, Wolf S *Phys. Rev. B* **41** 4278 (1990)
172. Kresin V et al. *Physics C* **169** 476 (1990)
173. Kresin V Z et al. *Phys. Rev. B* **46** 6458 (1992)
174. Kresin V Z et al. *J. Supercond.* **8** 441 (1995)
175. Zeiger H J et al. *Phys. Rev. B* **45** 768 (1992)
176. Мазуренко Ю Т, Смирнов В А *Опт. и спект.* **64** 713 (1988)
177. Mokhtari A, Chesnoy J *Europhys. Lett.* **5** 523 (1988)
178. Chesnoy J, Mokhtari A *Phys. Rev. A* **38** 3566 (1988)
179. Kim S J et al. *Physics C* **191** 316 (1992)
180. Aruchamy A et al. *J. Non-Cryst. Solids* **160** 60 (1993)
181. Бобович Я С и др. *Опт. и спект.* **68** 792 (1990)
182. Петров В И, Бобович Я С *Опт. и спект.* **67** 619 (1989)
183. Tamura A *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** Pt. 2 L334 (1992)
184. Эфрос Ал Л, Эфрос А Л *Физ. техн. полупр.* **16** 772 (1982)
185. Bianconi A *Solid State Commun.* **89** 933 (1994)
186. Baranov A V et al. *Phys. Rev. B* **53** 1721 (1996)
187. Баранов А В, Частное сообщение
188. Du D et al. *Opt. Lett.* **20** 2114 (1995)
189. Heritage J P, Allars D L *Chem. Phys. Lett.* **74** 507 (1980)
190. Bagani F, Carrarsi L *Solid State Commun.* **67** 1123 (1988)

Cuprate superconductivity: some spectroscopic, structural, and chemical aspects

Ya.S. Bobovich

S.I. Vavilov State Optical Institute

Mendeleevskaya liniya 1, Vasil'evskii Ostrov, 199164 St. Petersburg, Russia

HTSC results from steady state and time-dependent spectroscopy as well as those obtained by spontaneous Raman scattering and quantum beat techniques are analyzed. The copper-oxygen chain structure is analysed by invoking the charge density wave concept and that of the donor-acceptor interaction between chemical bonding partners. Stimulated hyper-Raman scattering and the low-frequency acoustic spectroscopy of spontaneous Raman scattering are discussed in terms of their prospects for HTSC experiments.

PACS numbers: **74.72.-h, 74.90.+n**

Bibliography — 190 references

Received 23 July 1996, revised 24 April 1997