

УДК 548: 537. 611. 46

©1993

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{6+y}$

*Л.Н.Глурджидзе, А.В.Гигинеишвили, Т.Л.Плавинский, Л.И.Леонюк*

При 300 К в области энергии фотонов 0.05–5.5 эВ измерено отражение монокристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{6+y}$  и рассчитаны спектральные зависимости основных оптических параметров. Исследована анизотропия отражения при поляризациях излучения  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ .

Исследования оптических характеристик высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и родственных материалов, в том числе на основе Bi, остаются актуальными [1–5]. Значителен интерес к анизотропии оптических свойств [6–10]. Экспериментальные данные, полученные на монокристаллах, пленках, керамике Bi–Sr–Ca–Cu–O, образцах, приготовленных различными способами или исследуемых различными методами, нередко противоречивы. В то же время благодаря более качественной, менее подверженной внешним воздействиям поверхности (по сравнению с другими ВТСП), а также существенному энергетическому интервалу между возбуждениями в  $\text{CuO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  слоях, висмутосодержащие соединения могут рассматриваться в определенном роде модельными для оптических исследований.

Измерения отражения от естественной зеркальной ( $5 \times 3$  мм) поверхности ( $ab$ )-плоскости монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{6+y}$  проводились при 300 К в области энергии фотонов 0.05–5.5 эВ на спектрально-вычислительных комплексах КСВУ-2 (для УФ и видимой частей спектра) и КСВИ (на базе ИКС-31 для ИК-области). Коэффициент отражения определялся относительно 100% отражения (при нормальном падении) от алюминиевого зеркала. Монокристаллы были синтезированы (в Московском государственном университете) медленным охлаждением расплава [11] и имели ромбическую ячейку с параметрами  $a = 5.490(2)$ ,  $b = 28.02(1)$  и  $c = 24.84(1)$  Å. Сверхпроводимость с  $T_c = 20 \div 30$  К у кристаллов исследуемого состава ( $x = 0.1 \div 0.3$ ) появляется лишь после отжига в кислороде [12]. В данной работе оптические характеристики представлены для не сверхпроводящих полупроводниковых образцов.

В спектре отражения (рис. 1, кривая 1) между двумя глубокими минимумами  $E_0 = 78$  мэВ и  $E''_0 = 4.70$  эВ располагается широкая полоса. Коротковолновый край этой полосы можно считать проявлением междузонных переходов электронов в средней и ближней ИК-областях. Строение рассчитанных по стандартной методике с применением соотношений

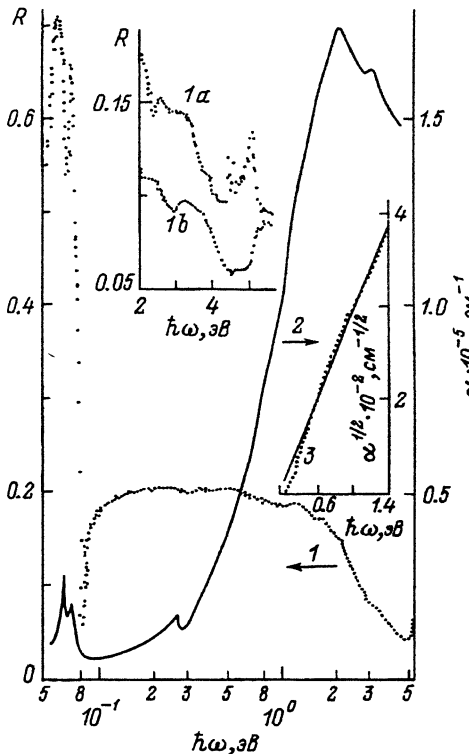


Рис. 1. Спектры отражения  $R$  (1) и поглощения  $\alpha$  (2).

На вставках — коротковолновая часть спектра отражения при поляризациях излучения  $E \parallel a$  (1a) и  $E \parallel b$  (1b), характер частотной зависимости коэффициента поглощения на краю поглощения (3).

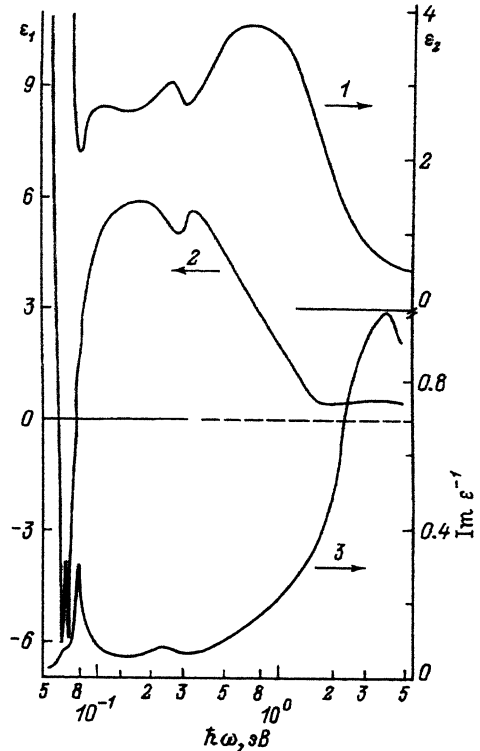
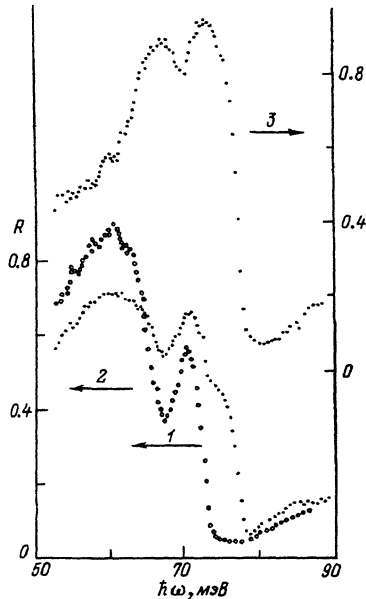


Рис. 2. Спектры мнимой  $\epsilon_2$  (1) и действительной  $\epsilon_1$  (2) частей диэлектрической проницаемости, функции характеристических потерь  $\text{Im } \epsilon^{-1}$  3.

Крамерса-Кронига спектров коэффициента поглощения, мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости (рис. 1,2) подтверждает наличие механизма поглощения в области  $\sim 0.3 \div 2$  эВ (имеют место монотонное нарастание  $\alpha$  с максимумом при 2.1 эВ, формирование при 0.3 эВ простирающейся вплоть до 2 эВ полосы  $\epsilon_2$  и характерный спад почти до нуля величины  $\epsilon_1$ ). В то же время наблюдаемая интенсивность этих структур не типична для прямых междзонных переходов. Анализ края поглощения (рис. 1, кривая 1) показал, что в довольно широком интервале (0.3–1.4 эВ) данные хорошо укладываются на частотную зависимость  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_0)^2$ , характерную для непрямых оптических переходов электронов (рис. 1, кривая 3). Энергия этого перехода оценивается в 0.25 эВ, и в соответствии с зонным строением [13] его можно идентифицировать как переход из  $p(0) - d(\text{Cu})$  начальных в  $d(\text{Cu})$  конечные состояния. Вероятная перестройка зон при переходе к сверхпроводящему составу может привести к низкоэнергетическому смещению, а в некоторых случаях — к полному исчезновению особенностей в данном спектральном интервале, что и наблюдалось в [1] при сопоставлении



**Рис. 3.** Строение и анизотропия длинноволновой полосы отражения.

- 1 — неполяризованное излучение,  
 2 —  $E \parallel b$ ,  
 3 —  $E \parallel a$ .

спектров  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ . Различные подходы привлекались [1,14–18] для объяснения этого характерного для ВТСП или родственных материалов поглощения, однако однозначная интерпретация, возможно, принципиально важна для построения завершённой модели оптических процессов в ВТСП, пока не сформировалась.

Учитывая распределение по энергии и происхождение различных максимумов плотности состояний [13], рост отражения за минимумом  $E_0''$  должен уже определяться вкладом переходов электронов в  $p$ - $\text{Bi}$  зону проводимости.

Как следует из рис. 2 (пересечение нуля с положительным наклоном зависимостью  $\epsilon_1(\omega)$  при 75 мэВ, максимум функции потерь 81 мэВ), минимум  $E_0 = 78$  мэВ в спектре отражения следует приписать плазмонам с этим значением экранированной плазменной частоты. Полагаем, что  $\epsilon_{00} = 4.5$  [2] и  $m^* = m_0$ . Тогда концентрация свободных носителей оценивается в разумное для данного состава значение  $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Согласно накопленному обширному материалу по строению фонового спектра ВТСП [2,10,18–20] при поляризациях  $E \perp c$ , в спектрах отражения несверхпроводящих фаз должны наблюдаться резкие полосы, соответствующие колебаниям атомов в  $(a,b)$ -плоскости кристалла с симметрией  $E_u$ . Предельная частота колебаний достигает  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ . Таким

Энергетическое положение и анизотропия структур отражения (1.5-максимумы, 0-минимумы)

Поляризация	$E_1$	$E_2$	$E'_0$	$E_3$	$E_0$	$E'_4$	$E_4$	$E''_0$	$E_5$
	мэВ					эВ			
$E \parallel b$	60		67	70	76	2.2	3.30	4.7	5.45
$E \parallel a$		67	70	72.5	81		$\sim 3$	4.3	5.05

образом, максимумы отражения  $E_1 = 60$  и  $E_3 = 71$  мэВ, непосредственно завершающие длинноволновый плазмонный край, очевидно, обусловлены взаимодействием излучения с колебаниями кристаллической решетки. Однако появилась и существенная анизотропия в этой области спектра (рис. 3, таблица). При поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , кроме коротковолнового смещения полосы в целом, максимум  $E_2$  энергетически замещает довольно глубокий при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  минимум  $E_0$ , приводя, естественно, к более мелкому его уровню в неполяризованном свете. Кроме того, имеет место практически полное гашение максимума  $E_1$ . Для интерпретации наблюдаемой поляризационной зависимости, вероятно, необходим теоретико — групповой анализ колебательного процесса.

Как видно из рис. 1, анизотропия выявлена и в области фундаментального поглощения. Структуры при поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  претерпевают красный сдвиг на 0.3–0.5 эВ по сравнению с их положением при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (см. таблицу). Затрагивает это в основном ту часть спектра, где приоритетный вклад должны давать возбуждения в висмутокислородных плоскостях либо где именно атомы висмута ответственны за формирование конечного состояния электрона. Кроме того, несомненно, что в оптических процессах в конкретных правилах отбора существенную роль будут играть гибридные в окрестностях уровня Ферми  $d(\text{Cu})$ ,  $p(\text{O})$ ,  $p(\text{Bi})$  состояния.

Авторы выражают благодарность И.А.Смирнову за постоянный интерес к работе, Э.Р.Кутелия за предоставление некоторых кристаллографических данных.

#### Список литературы

- [1] Terasaki I., Nakahashi T., Takebayashi S., Maeda A., Uchinokura K. // *Physica C*. 1990. V. 165. N 2. P. 152–160.
- [2] Грачев А.И. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 11. С. 2517–2523.
- [3] Важенев А.В. // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 102. № 3. С. 1040–1055.
- [4] Humlichek I., Schmidt E., Vocanek L., Garriga M., Gardona M. // *Sol. St. Comm.* 1990. V. 73. N 2. P. 127–130.
- [5] Bouvier J., Bontemps N., Vocara A.C. // *J. Less-Comm. Metals*. 1990. V. 164/165. N 1/2. P. 1092–1098.
- [6] Петров М.П., Грачев А.И., Красинькова М.В., Нечитайлов А.А., Поборчий В.В., Шагин С.И. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 50. № 1. С. 25–29.
- [7] Баженов А.В., Тимофеев В.Б. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 6. С. 1174–1188.
- [8] Абель Е.В., Гамаев В.С., Басов Д.Н., Плотников А.Ф., Поярков А.Г., Гончаров А.Ф., Стишов Е.Н., Калягин М.А., Салашенко Е.Н. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 8. С. 1624–1627.
- [9] Kim J.H., Bozovich I., Mitri D.B., Kapitulnic A., Harris J.S., Jr. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. N 10b. P. 7251–7253.
- [10] Константинов В.Л. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. № 6. С. 1026–1032.
- [11] Глурджидзе Л.Н., Гигинеишвили А.В., Леонок Л.И., Белоконева Е.Л., Плавинский Т.Л., Гегешидзе К.Р. // *Тез. Докл. II Всес. конф. по ВТСП*. Киев, 1989. Т. 2. С. 162–163.
- [12] Воронкова Б.И., Гиппиус А.А., Моцалков Б.Б., Янковский В.К. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 6. С. 1135–1137.
- [13] Massida S., Yu J., Freeman A.J. // *Physica C*. 1988. V. 152. N 3. P. 251–258.
- [14] Schlesinger Z., Collins R.T., Kaiser D.L., Holtzberg F., Chanrashekhar G.U., Shafer M.F., Plaskett T.M. // *Physica C*. 1988. V. 153/155. P. 1734–1739.
- [15] Orenstein J., Thomas G.A., Rapkine D.H., Millis A.J., Shneemeyer L.F., Waszczak I.W. // *Ibid.* P. 1740–1743.
- [16] Махнев А.А., Номерованная Л.В., Кириллова М.М., Чеботаев Н.М., Наумов П.В., Коротин М.А. // *СФХТ*. 1991. Т. 4 № 4. С. 700–707.

- [17] Абросимов Н.В., Баженов А.В., Горбунов А.В., Новомлинский Л.А., Фурсова Т.Н. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 11. С. 2165–2171.
- [18] Баженов А.В., Тимофеев Б.Б. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 6. С. 1174–1188.
- [19] Oscar E.P., Guida J.A., Massa N.E., Aymonino P.J., Castellano E.E., Basso H.C., Gallo J.N.H., Martin A.A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10b. P. 7255–7259.
- [20] Hayashi Y., Fukuoka N., Harada Y., Nakanishi Sh. // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. N 11. P. 4192–4193.

Грузинский технический университет  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
18 декабря 1990 г.

В окончательной редакции  
26 мая 1993 г.