

УДК 537.312.62

©1995

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ *Г.-Ю.Бабонас, Р.Дагис, В.Крегжде, Г.Шужинкас,
Л.И.Леонюк, А.Г.Веткин*

Институт физики полупроводников АН Литвы, Вильнюс

(Поступила в Редакцию 24 января 1994 г.

В окончательной редакции 15 августа 1994 г.)

В области энергий 1–5 eV при 300 К измерены оптические спектры монокристаллов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Ln-Sm, Gd) и проведено их сравнение со спектрами иттриевых соединений типа (123). Показано, что в оптических спектрах $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ могут проявляться особенности, свойственные как для обогащенных кислородом, так и для кислородно-дефицитных кристаллов типа (123). Присутствие компоненты с-поляризации для структуры при 2.8 eV и отсутствие пика при 4.1 eV совместно с ярко выраженной структурой при 1.7 eV и ее слабой поляризационной зависимостью в плоскости *ab* объясняются особенностями микроструктуры кристаллов $\text{Ln}(\text{Ln},\text{Ba})_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_z$, которые в отдельных образцах могут быть различными и определяться дефицитностью Cu(1)-O прослойки, замещением позиций Ba редкоземельными ионами и позиций Cu — алюминием, а также разупорядочением кислородных вакансий.

В настоящее время известно значительное количество работ, посвященных исследованию оптических спектров Cu-оксидных соединений ВТСП, проведенных в основном с целью получения непосредственной информации об электронной структуре этих материалов. Однако даже для соединений типа (123), которые исследуются в большинстве работ, однозначного ответа относительно микроскопической природы электронных возбуждений, ответственных за структуры в оптических спектрах, не существует. Одной из причин этого является, как правило, отсутствие информации о составе, кристаллической структуре и характере легирования исследуемых образцов. Изменение этих параметров может оказать существенное влияние на спектры и их интерпретацию. Представляемые в настоящей работе результаты исследования спектров монокристаллов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Ln-Sm, Gd) наглядно иллюстрируют возможности таких изменений.

1. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Ln-Sm, Gd) были синтезированы в алундовых тиглях из расплава состава $3\text{Ln}_2\text{O}_3 - 25\text{BaCO}_3 - 72\text{CuO}$ при его охлаждении от 1150 до 700 °С с переменной скоростью 1–5 deg/h.

Состав кристаллов определяется методом микрорентгеновского структурного анализа. В исследуемых образцах обнаружено присутствие Al. Средний состав образцов Sm- и Cd-соединений был равен

$\text{Sm}_{1.14}\text{Ba}_{1.72}\text{Cu}_{2.45}\text{Al}_{0.45}\text{O}_x$ и $\text{Gd}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_{2.76}\text{Al}_{0.19}\text{O}_x$ соответственно. Рентгеновским структурным анализом определены параметры тетрагональной элементарной ячейки, равные $a = 3.896(4)$, $c = 11.598(10)$ Å и $a = 3.89$, $c = 11.70$ Å для монокристаллов Sm- и Gd-соединений соответственно.

Структурным анализом для кристаллов Sm-соединения подтверждено вхождение самария и в позиции бария [1], что является характерным для крупных Ln катионов (Pr–Eu). В структуре типа (123) исследованные кристаллы представляются формулой $\text{Sm}(\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2(\text{Cu}_{0.82}\text{Al}_{0.18})_3\text{O}_z$. В кристаллах исследованного Gd-соединения $\text{Gd}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_{2.76}\text{Al}_{0.19}\text{O}_x$ было установлено отклонение катионной подрешетки от стехиометрического состава с дефицитностью Cu-позиций, равной $d_{\text{Cu}} = 1.7\%$. Как было показано для Y-соединений типа (123) [2], величина d_{Cu} связана со сверхпроводящими свойствами Cu-оксидных соединений.

Сверхпроводящие свойства образцов были оценены по данным эффекта Мейсснера. Было установлено, что кристаллы Sm-соединения являются несверхпроводящими, а для Gd-кристаллов значение критической температуры $T_c \approx 45$ K.

Для оптических измерений использовались монокристаллы в виде пластинок; ориентированных перпендикулярно оси c , размером $3 \times 3 \times 0.2$ – 0.5 mm. Оптические измерения проводились при 300 K в области энергий 1–5 eV для двух ортогональных ориентаций образца относительно плоскости падения света с использованием спектрального фотометрического эллипсометра с вращающимся анализатором и фотопругим модулятором поляризации света. Компоненты диэлектрического тензора вычислялись с модели изотропный кристалл–воздух. Некоторые образцы были достаточно толстыми, что позволило провести измерения для света, поляризованного вдоль оси c . В данном случае для получения компонент диэлектрического тензора, определяемого в кристаллографической системе координат с z -осью, параллельной c -оси, диэлектрическая функция вычислялась в модели одноосного кристалла.

Контрольные измерения проводились для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ типа (123).

2. Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены вещественная и мнимая части диэлектрической функции ϵ для кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ типа (123) при $z \approx 6$ (а) и $z \approx 7$ (б). Эти спектры весьма близки к наблюдаемым для керамических образцов [3], монокристаллов [4,5] и тонких пленок [6], а также хорошо согласуются с данными, полученными недавно в [7,8].

В оптических спектрах кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ типа (123) в области энергий 1–5 eV обычно выделяют три группы более ярко выраженных спектральных особенностей (см. [8–10]): структуру А при энергиях 1.5–1.7 eV, В — при 2.5–2.8 eV и С — при 4.1 eV. При этом характер проявлений этих структур довольно различен для обогащенных кислородом и для дефицитных по кислороду кристаллов. Структуры А и В свойственны для обеих групп кристаллов. Однако для кислородно-дефицитных ($z \approx 6$) кристаллов они ярко выражены только

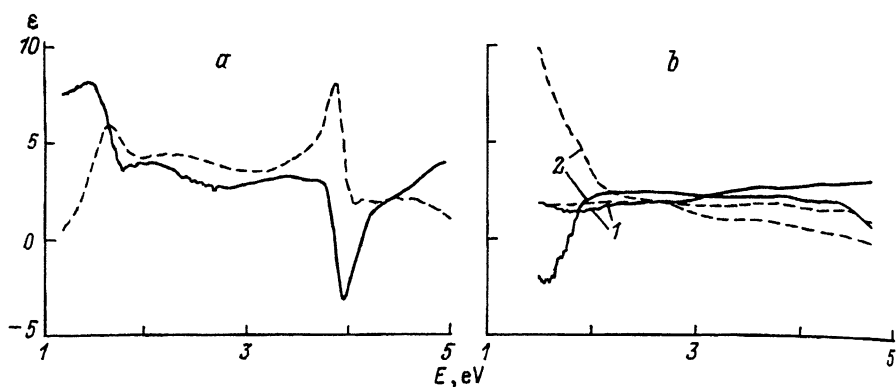


Рис. 1. Вещественная (сплошные линии) и мнимая (штриховые линии) части диэлектрической функции, вычисленные по данным эллипсометрических измерений от плоскости ab кристаллов $YBa_2Cu_3O_z$ с малой ($z \approx 6$) (а) и большой ($z \approx 7$) (б) концентрацией кислорода.

Спектры 1,2 (б) получены от однодоменной области образца для двух экспериментальных конфигураций с осями а и б, параллельными плоскости падения.

для а-, б-поляризаций и изотропны в плоскости ab . Для обогащенных кислородом кристаллов ($z \approx 7$) они анизотропны в плоскости ab и также хорошо проявляются для с-поляризации. Интенсивность пика С, который поляризован в плоскости ab , непосредственно связана с количеством кислорода. Пик С наиболее интенсивен при $z = 6$ и исчезает, когда z приближается к 7.

В измеренных оптических спектрах монокристаллов $LnBa_2Cu_3O_z$ (рис. 2, 3) мы наблюдали отличия от стандартных спектров редкоземельных соединений типа (123) [4], так как в них проявляются черты как кислородно-дефицитных, так и обогащенных кислородом соединений. С одной стороны, в них, как и в спектрах обогащенных кислородом соединений типа (123), структуры А и В наблюдаются для с-поляризации, а пик С отсутствует. С другой стороны, слабая поляризационная зависимость структур А, В в плоскости ab и очень ярко выраженная структура А свойственны для соединений типа (123), дефицитных по кислороду.

Обсудим причины такой специфики спектров $LnBa_2Cu_3O_2$, предполагая, как обычно принято и как следует из сопоставления спектров соединений типа (123) и им родственных кристаллов, что оптические особенности А, В и С обусловлены главным образом электронными возбуждениями в структурных единицах $Cu-O$. Учитывая сложности, связанные с обоснованием применимости одноэлектронных зонных расчетов для систем с незаполненными d^N -оболочками, ограничимся рассмотрением этих возбуждений в рамках простой кластерной модели.

В этой модели особенность А приписывается, как правило, переходу с переносом заряда $d^9 - \bar{L}d^{10}$ (\bar{L} обозначает дырку в заполненных оболочках лигандов). В случае квадратной координации Cu^{2+} конфигурации d^9 незаполненным является состояние $x^2 - y^2$ (оси x и y направлены по диагонали квадрата), соответствующее симметрии B_{1g} группы D_{4h} . В принципе разрешенными в это состояние являются как переходы z-поляризации из молекулярных орбиталей (МО) симметрии B_{2u} , так и x, y-поляризации из МО симметрии E_u . Однако МО симметрии B_{2u} будут значительно слабее, чем из E_u . Этим объясняется характер поляризационных свойств структуры А, приписываемой переходу

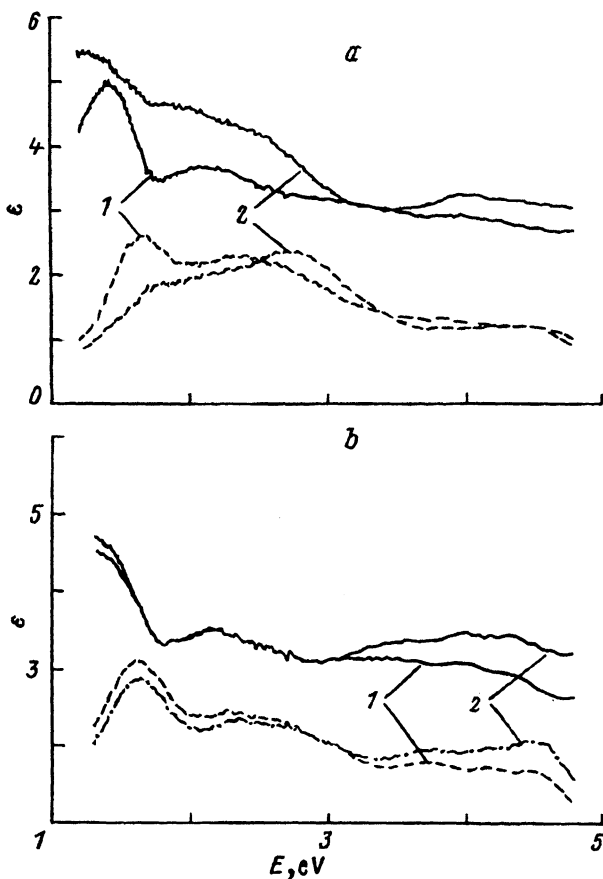


Рис. 2. Вещественная (сплошные линии) и мнимая (штриховые линии) части диэлектрической функции монокристалла $\text{GdBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{O}_z$ ($T_c \approx 45$ K), вычисленные по данным эллипсометрических измерений от плоскости ac для поляризаций света $e \parallel a$ (1) и $e \parallel c$ (2) (а) и от плоскости ab для двух (1,2) ортогональных ориентаций образца по отношению к плоскости падения света (b).

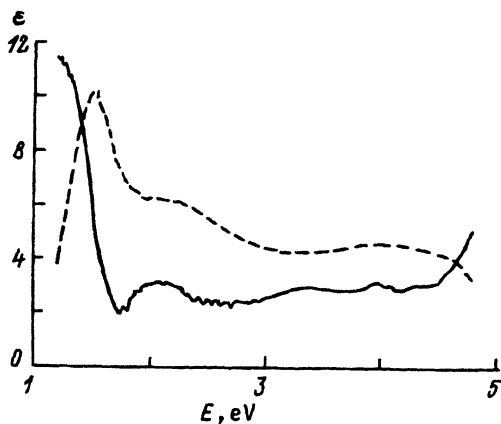


Рис. 3. Вещественная (сплошная линия) и мнимая (штриховая линия) части диэлектрической функции, вычисленные по данным эллипсометрических измерений от плоскости ab несверхпроводящего кристалла $\text{Sm}(\text{Sm}, \text{Ba})_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.

$d^9 - \bar{L}d^{10}$ в плоскости $\text{Cu}(2)\text{-O}$, в кислородно-дефицитных соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($z \approx 6$).

При переходе к соединениям $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ типа (123), обогащенным кислородом ($z \approx 7$), квадратное окружение иона Cu^{2+} искажается, что в общем, может привести к анизотропии структуры A в плоскости ab . Однако основной причиной сильной анизотропии, по-видимому, является наложение на переходы $d^9 - \bar{L}d^{10}$ в $\text{Cu}^{2+}(2)\text{-O}$ вклада от соответствующих переходов в элементе $\text{Cu}^{2+}(1)\text{-O}$. Если учесть, что цепочки $\text{Cu}^{2+}(1)\text{-O}$ направлены по оси b , то переходы $d^9 - \bar{L}d^{10}$ в $\text{Cu}^{2+}(1)\text{-O}$ будут поляризованы в плоскости bc . Их вклад приведет к усилению структуры A в с-поляризации и появлению анизотропии в плоскости ab , т.е. структура A будет более интенсивной для b -поляризации, чем для a -поляризации. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [10], где подробно исследованы поляризационные свойства оптического спектра кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Отметим, что подобные поляризационные зависимости структур A и B от количества кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ нетрудно объяснить, если предположить, что структура B соответствует переходу $d^9 \Rightarrow \bar{L}d^9 ns$. Для этого перехода правила отбора подобны таковым для перехода $d^9 - \bar{L}d^{10}$: если плоскость квадрата совпадает с плоскостью ab , то разрешены переходы ab -поляризации из МО δ -типа симметрии E_u и с-поляризации из МО π -типа симметрии A_{2u} . Следует отметить, что приписывание структуры B переходу $d^9 \Rightarrow \bar{L}d^9 ns$ хорошо согласуется и с экспериментальными данными [11] по расположению энергетических уровней конфигураций $3d^9 4s$ и $3d^{10}$ в свободном ионе Cu^+ . Уменьшение интервала между энергиями структур B и A в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ до ≈ 1 eV по сравнению с интервалом ≈ 3 eV между уровнями $3d^9 4s$ и $3d^{10}$ свободного иона Cu^+ можно легко объяснить, учитывая расщепление $3d^9$ -уровней в кристаллическом поле и зонное уширение $4s$ -уровней.

Что касается пика C , то общепринято приписывать его внутриионному $3d^{10} - 3d^9 4p$ -переходу в Cu^+ . Проявление этого пика только для ab -поляризации можно объяснить, учитывая сильную гибридизацию $4p_z$ функции с $2p_z$ -функцией кислорода $\text{O}(4)$ в Ba-O плоскости, которая выталкивает $3d^9 4p_z$ -уровни в область более высоких энергий. Гибридизация π -типа $4p_x$ и $4p_y$ -функций с $2p$ функциями $\text{O}(4)$ является сравнительно слабой, и переходы $3d^{10} - 3d^9 4p_{x,y}$ ab -поляризации по энергиям близки к соответствующим переходам в свободном ионе. Это хорошо видно, если рассматривать кристалл в модели Слэтера нейтральных атомов и учесть расщепление $3d^9$ -уровней в кристаллическом поле [12].

Учитывая рассмотренные модели микроскопических механизмов структур A , B и C , нетрудно объяснить специфику их поведения в исследованных кристаллах $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Отсутствие в спектрах этих кристаллов структуры C указывает на то, что ионы $\text{Cu}(1)$ находятся в состоянии Cu^{2+} , и появление с-поляризации структур A и B обусловлено соответственно $d^9 - \bar{L}d^{10}$ и $d^9 - \bar{L}d^9 ns$ электронными возбуждениями в элементах $\text{Cu}^{2+}(1)\text{-O}$. Отсутствие анизотропии структур A и B в плоскости ab можно объяснить разупорядочением элементов $\text{Cu}^{2+}(1)\text{-O}(1)$, вызванным как дефицитностью Cu , так и наличием Al . Эти предположения хорошо подтверждаются данными структурных исследований, из которых видно, что эти кристаллы являются тетрагональными.

Следует отметить, что присутствие в исследованных кристаллах Al, который предположительно замещает Cu(1), способствует как разупорядочению структурных элементов, так и увеличению концентрации кислорода и, как следствие, увеличению координации ионов Cu в базальной плоскости и уменьшению концентрации одновалентных ионов Cu.

Структурные особенности исследованных кристаллов $\text{Sm}(\text{Sm}, \text{Ba})_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ответственны и за сильную интенсивность структур *A* и *B*, которая прямо пропорциональна числу бездырочных кластеров Cu-O. Можно предположить, что в $\text{Sm}(\text{Sm}, \text{Ba})_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ это число будет сравнительно большим из-за малой вероятности образования дырок при большой концентрации ионов Al в базальной плоскости и при частичной компенсации дырок электронами избыточных атомов Ln, занимающих позиции Ba.

Учитывая сверхпроводящий характер исследованных кристаллов $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3-y\text{O}_z$, можно предположить, что уменьшение в их спектрах интенсивностей структур *A* и *B* по сравнению с $\text{Sm}(\text{Sm}, \text{Ba})_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ обусловлено увеличением числа дырок и относительным уменьшением бездырочных кластеров Cu-O. Следует отметить, что подобная корреляция между числом дырок и интенсивностью структур *A* и *B* наблюдалась и для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ [13], если предположить, что T_c пропорциональна числу дырок.

В заключение отметим, что, согласно предложенной модели, отсутствие структуры *C* в спектрах $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ просто указывает на отсутствие заметной концентрации ионов Cu^+ в исследованных кристаллах. Такой вывод подтверждается структурными исследованиями $\text{Sm}(\text{Sm}, \text{Ba})_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ [1], которые показали отсутствие характерной для Cu^+ линейной координации атомами кислорода.

Список литературы

- [1] Белоконева Е.Л., Леонюк Л.И., Леонюк Н.И. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 3. С. 563-569.
- [2] Веткин А.Г., Леонюк Л.И. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 9. С. 000-000.
- [3] Kelly M.K., Barboux P., Tarascon J.-M., Aspnes D.E., Bonner W.A., Morris P.A. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 870-873.
- [4] Garriga M., Humlíček J., Barth J., Johnson R.L., Cardona M. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 3. P. 470-474.
- [5] Дагис Р., Бабонас Г.-Ю., Пукинскас Г., Леонюк Л.И. // Литов. физ. сб. 1991. Т. 31. № 4. С. 343-349.
- [6] Yasuoka H., Mazaki H., Yerashima T., Bando Y. // Physica C. 1991. V. 175. N 1/2. P. 192-196.
- [7] Kotz A.L., Klein M.V., Lee W.C., Giapintzakis J., Ginsberg D.M., Veal B.W. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 5. P. 2577-2580.
- [8] Kircher J., Humlíček J., Garriga M., Cardona M., Fuchs D., Hebermeier H.-U., Jepsen O., Gopalan S., Anderson O.K. // Physica C. 1992. V. 192. N 5. P. 473-480.
- [9] Бабонас Г.-О., Дагис Р., Пукинскас Г. // Литов. физ. сб. 1992. Т. 32. № 1. С. 3-37.
- [10] Kircher J., Kelly M.K., Rashkeev S., Alouani M., Fuchs D., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 1. P. 217-224.
- [11] Moore Ch.E. Atomic Energy Levels. National Bureau of Standards, 1952. V. 2. 227 p.
- [12] Dagens R., Babonas G.-J. // J. Sol. State Chem. 1994. V. 109. P. 30-34.
- [13] Cooper S.L., Reznik D., Kotz A., Karlow M.A., Liu R., Klein M.V., Lee W.C., Giapintzakis J., Ginsberg D.M., Veal B.W., Paulikas A.P. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 13. P. 8233-8248.