

УДК 548 : 537.611.46

© 1990

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В  $Y_2BaCuO_5$ 

Ф. Анисимов, Б. Венгалис, Р. Дагис, А. Юкна

Исследованы спектры поглощения света в видимой и ближней ИК областях спектра для пленочных образцов полупроводникового соединения  $Y_2BaCuO_5$ , родственного сверхпроводнику  $YBa_2Cu_3O_7$ . В районе энергий кванта  $h\nu = 1.8$  эВ обнаружена широкая полоса поглощения, которая постепенно исчезала с повышением температуры от комнатной до 900 К. Упомянутая полоса объяснена электронными переходами между расщепленными кристаллическим полем d-уровнями меди.

Одним из основных вопросов на пути понимания механизма сверхпроводимости в высокотемпературных сверхпроводниках на основе металлооксидов меди является вопрос об их электронной структуре. Решить этот вопрос пока не удается ввиду трудностей, связанных, с одной стороны, с необходимостью учета сильной межэлектронной корреляции d-электронов, а с другой — с отсутствием достаточной экспериментальной информации (в первую очередь спектроскопической), позволяющей получить надежные данные относительно параметров соответствующего эффективного гамильтониана. (Подробный обзор проблем, возникающих в этом направлении, приведен в работе [1]). Сравнительно трудно пока использовать для этих целей информацию, получаемую из оптических спектров, которая, особенно в случае спектров отражения металлических образцов является весьма неоднозначной из-за использования различного состава, образцов, их неоднородности, трудно контролируемой поверхности и т. д. Исключением являются недавно полученные [2, 3] при помощи спектроскопической эллисометрии результаты для непроводящих образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta > 0.5$ ). В области энергий 1.5–5.0 эВ в спектрах поглощения этого материала наблюдаются две интенсивные полосы (при  $h\nu = 1.8$  и 4.1 эВ), которые близки по энергиям пикам, наблюдаемым в спектрах потерь энергии электронов [4–6]. Однако интерпретация этих пиков в значительной степени затруднена из-за присутствия в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  атомов меди в двух неэквивалентных положениях. В связи с этим представляет интерес исследование оптических спектров «зеленой фазы»  $Y_2BaCuO_5$ , в которой атом меди находится только в одном положении. При этом геометрия расположения первых соседей меди — атомов кислорода в  $Y_2BaCuO_5$  — только незначительно отличается от таковой для ионов Cu в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в плоскостях  $SuO_2$ . Исследованию спектров поглощения  $Y_2BaCuO_5$  и посвящена данная работа.

## 1. Экспериментальные результаты

Для оптических исследований использовали тонкопленочные образцы  $Y_2BaCuO_5$ , нанесенные на монокристаллические подложки  $Al_2O_3$ , а также тонкие ( $d \sim 100$  мкм) прессованные пластинки с относительной плотностью  $\sim 0.9$ . Пленки наносились магнетронным методом ( $d \sim 10$  мкм) и методом пиролиза ( $d \sim 10$  мкм) с использованием водных растворов нитратов [7]. В первом случае использовали проводящие мишени диаметром

25 мм состава  $YBa_2Cu_3O_7$ . Размещая подложки в непосредственной близости к области локализации разряда, добились выбивания из напыляемого слоя более летучих Ва и Си, в результате чего состав слоя значительно отличался от состава мишени. После длительного отжига образцов при температурах 940—960 °С в открытой атмосфере и испарения избыточных Ва и Си были получены поликристаллические пленки  $Y_2BaCuO_5$  с незначительным количеством включений сверхпроводящей фазы.

Оптические измерения проводились в диапазоне длин волн  $\lambda=0.35\div 3.0$  мкм. Приемниками излучения в зависимости от длины волны служили фотоэлектронные умножители ФЭУ-79 и ФЭУ-62, а также фотосопротивление PbS (ФСВ-16АН). Температуру исследуемых образцов меняли в широких пределах  $T=300\div 900$  К. Чтобы уменьшить влияние света, излучаемого нагретой поверхностью пленок, исследуемые образцы, освещаемые модулированным белым светом, ставились у входа монохроматора (СДЛ-1). Относительная доля света, потерянная из-за рассеяния поверхностью образцов, в любом случае не превышала 50%. В расчетах коэффициента

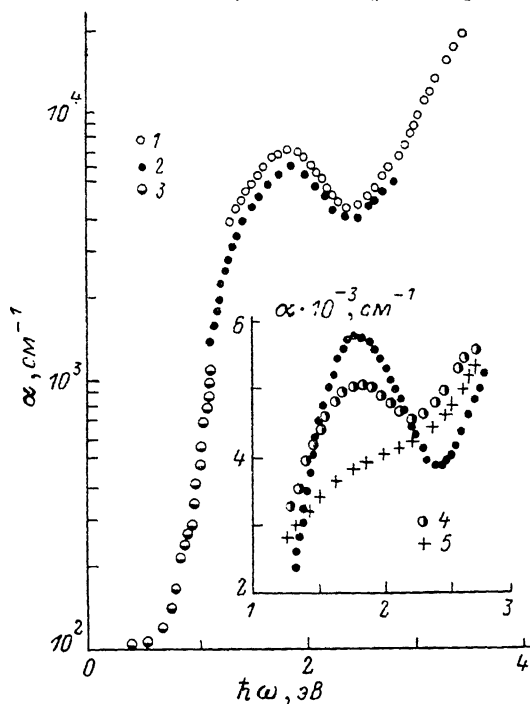


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения света в  $Y_2BaCuO_5$  при 300 К в зависимости от способа изготовления образцов.

1 — магнетронное распыление, 2 — метод шпатель, 3 — керамические пластины при  $T=300$  (1—3), 600 (4) и 900 К (5).

поглощения света  $\alpha$  учитывали коэффициент отражения ( $\sim 0.1$ ), который в исследуемом диапазоне волн слабо зависел от  $\lambda$ . Толщину образцов определяли при помощи электронного и оптического микроскопов.

Зависимость коэффициента поглощения света  $\alpha$  при 300 К от энергии кванта света  $h\nu$  для образцов  $Y_2BaCuO_5$ , полученных разными методами, представлена на рис. 1. Обращает на себя внимание широкая полоса поглощения в области  $h\nu=1.8$  эВ. Интересно, что с повышением температуры измерения до 900 К наблюдались постепенное уменьшение амплитуды и расширение вышеуказанной полосы (см. вставку на рис. 1), в то время как его спектральное положение оставалось неизменным. Значение  $\alpha$  при любой энергии кванта не зависело ни от скорости нагревания, ни от выдержки образцов во время измерения. Это, по-видимому, указывает на строгую стехиометрию образцов по кислороду и отсутствие структурных изменений в исследуемой области температур.

В заключение заметим, что локальный минимум поглощения на рис. 1 соответствует зеленой области спектра и, по-видимому, определяет цвет исследуемого материала.

## 2. Обсуждение результатов

Из полученных данных следует, что положение полосы поглощения при  $h\nu=1.8$  эВ в  $Y_2BaCuO_5$  и ее температурная зависимость такие же, как и в  $YBa_2Cu_3O_6$  [3]. Поскольку общим структурным элементом в обоих со-

единицах является комплекс, состоящий из ионов кислорода в углах незначительно искаженной квадратной пирамиды и иона  $\text{Cu}^{2+}$  в ее основании (рис. 2), то можно предположить, что эта полоса обусловлена возбуждением электронов данного комплекса. Если учесть структуру полосы и ее положение, то у всех механизмов, которые предлагаются в литературе для объяснения природы этого пика, можно оставить два как наиболее вероятные: а) перенос  $2p$ -электрона иона  $\text{O}^{2-}$  в  $3d$ -состояние меди [3, 5], б)  $3d-3d$ -переход между уровнями в кристаллическом поле иона  $\text{Cu}^{2+}$  в конфигурации  $3d^9$  [2]. Обсудим, насколько реальны эти механизмы.

Если воспользоваться моделью ионного кристалла, то энергию  $E_{pd}$   $2p-3d$ -переноса можно оценить из простого выражения

$$E_{pd} = I_p - A_d - e^2/R. \quad (1)$$

Здесь  $I_p$  — энергия ионизации  $2p$ -электрона иона  $\text{O}^{2-}$  в кристалле ( $I_p = I_{p0} + V_M(\text{O}^{2-})$ , где  $I^0$  — энергия ионизации  $2p$ -электрона для свободного иона,  $V_M(\text{O}^{2-})$  — энергия Маделунга для  $\text{O}^{2-}$  электрона в кристалле;  $A_d$  — сродство к  $3d$ -электрону для  $\text{Cu}^{2+}$  иона в кристалле ( $A_d = A_d^0 + V_M(\text{Cu}^{2+})$ );  $R$  — расстояние между рассматриваемыми  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  ионами. В зависимости от того, с какого иона кислорода переносится электрон и какое соединение ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  или  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ) рассматривается, оцененные нами значения  $E_{pd}$  находятся в пределах 46.7–49.2 эВ. В расчетах нами принимались экспериментально установленные величины  $I_p^0 = -8.92$  эВ,  $A_d^0 = 20.3$  эВ, а также вычисленные, согласно кристаллографическим данным [8], значения  $V_M(\text{O}^{2-}) - V_M(\text{Cu}^{2+})$ . Конечно, использование ионной модели является весьма грубым приближением, однако маловероятно, что поправки от учета ковалентности могут столь сильно изменить значение  $E_{pd}$ , чтобы оно совпало со значением энергии наблюдаемого пика поглощения. Можно также отметить, что полосы при  $h\nu \approx 2$  эВ наблюдаются во многих комплексных соединениях меди (в этаноламиновых комплексных соединениях меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [9]), в которых медь находится в двухвалентном состоянии. Поскольку лиганды в этих комплексах довольно различны, то такое положение энергии полосы трудно объяснить  $p-d$ -переходами.

Повидимому, более обоснованно эту полосу связать с  $d-d$ -переходами иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле. Этим переходам обычно приписывается полоса поглощения при  $h\nu = 2$  эВ в вышеупомянутых комплексных соединениях меди [9]. В  $\text{NiO}$ , в котором расстояния  $\text{Ni}-\text{O}$  весьма близки к расстояниям  $\text{Cu}-\text{O}$  в металлооксидах меди, энергия соответствующего перехода несколько меньше (для  $\text{NiO}$  параметр расщепления в кристаллическом поле  $10D_q = 1.2$  эВ [10]), чем в  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , однако это может быть частично объяснено дополнительным расщеплением  $d$ -уровней из-за более низкой симметрии кристаллического поля для  $\text{Cu}^{2+}$  в металлооксидных соединениях меди. Одним из главных аргументов против использования механизма  $d-d$ -переходов для объяснения полосы при  $h\nu = 1.8$  эВ является отсутствие данной полосы в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и в сверхпроводящих образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  отсутствие таких переходов может быть объяснено их сильным запретом из-за октаэдрической симметрии кристаллического поля для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В  $\text{NiO}$ , где  $\text{Ni}^{2+}$  тоже находится в октаэдрическом поле, такие переходы очень слабые, т. е. соответствующие

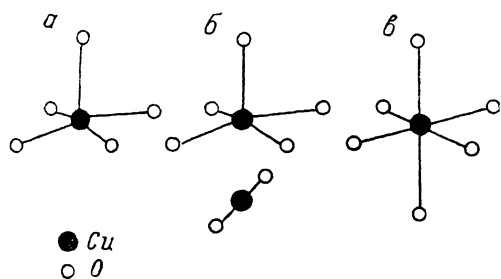


Рис. 2. Окружение атомов меди кислородом в  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (а),  $\text{YBaCu}_3\text{O}_7$  (б) и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (в).

находятся в пределах 46.7–49.2 эВ. В расчетах нами принимались экспериментально установленные величины  $I_p^0 = -8.92$  эВ,  $A_d^0 = 20.3$  эВ, а также вычисленные, согласно кристаллографическим данным [8], значения  $V_M(\text{O}^{2-}) - V_M(\text{Cu}^{2+})$ . Конечно, использование ионной модели является весьма грубым приближением, однако маловероятно, что поправки от учета ковалентности могут столь сильно изменить значение  $E_{pd}$ , чтобы оно совпало со значением энергии наблюдаемого пика поглощения. Можно также отметить, что полосы при  $h\nu \approx 2$  эВ наблюдаются во многих комплексных соединениях меди (в этаноламиновых комплексных соединениях меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [9]), в которых медь находится в двухвалентном состоянии. Поскольку лиганды в этих комплексах довольно различны, то такое положение энергии полосы трудно объяснить  $p-d$ -переходами. Повидимому, более обоснованно эту полосу связать с  $d-d$ -переходами иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле. Этим переходам обычно приписывается полоса поглощения при  $h\nu = 2$  эВ в вышеупомянутых комплексных соединениях меди [9]. В  $\text{NiO}$ , в котором расстояния  $\text{Ni}-\text{O}$  весьма близки к расстояниям  $\text{Cu}-\text{O}$  в металлооксидах меди, энергия соответствующего перехода несколько меньше (для  $\text{NiO}$  параметр расщепления в кристаллическом поле  $10D_q = 1.2$  эВ [10]), чем в  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , однако это может быть частично объяснено дополнительным расщеплением  $d$ -уровней из-за более низкой симметрии кристаллического поля для  $\text{Cu}^{2+}$  в металлооксидных соединениях меди. Одним из главных аргументов против использования механизма  $d-d$ -переходов для объяснения полосы при  $h\nu = 1.8$  эВ является отсутствие данной полосы в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и в сверхпроводящих образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  отсутствие таких переходов может быть объяснено их сильным запретом из-за октаэдрической симметрии кристаллического поля для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В  $\text{NiO}$ , где  $\text{Ni}^{2+}$  тоже находится в октаэдрическом поле, такие переходы очень слабые, т. е. соответствующие

коэффициенты поглощения на два порядка меньше [10], чем для рассматриваемой полосы в  $Y_2BaCuO_5$ . Это предположение подтверждается также недавними результатами работы [11], в которой показано, что в данной области энергий начинает проявляться полоса поглощения при легировании  $La_2CuO_4$  стронцием, приводящем к частичному нарушению октаэдрической симметрии поля для  $Cu^{2+}$ . При этом соответствующие коэффициенты поглощения увеличиваются при увеличении степени легирования, а спектральное положение полосы остается неизменным. Что касается сверхпроводящих образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , то структуры в спектрах поглощения, соответствующие  $d-d$ -переходам, трудно обнаружить из-за сильного поглощения свободными носителями. Согласно [5], пик при  $h\nu = 1.8$  эВ. однако наблюдается в спектрах потерь энергии электронов в  $YBa_2Cu_3O_7$ .

В заключение отметим, что если принять, что полоса поглощения при  $h\nu = 1.8$  эВ в  $Y_2BaCuO_5$  (а соответственно и в  $YBa_2Cu_3O_6$ ) обусловлена  $d-d$ -переходами, то можно приблизительно оценить значение параметра  $U_d$  Хаббарда, играющего важную роль при построении модели электронной структуры этих соединений. (Согласно определению,  $U_d \approx F^0(3d3d)$ , где  $F^0$  — интеграл Слэтера, характеризующий межэлектронное электростатическое взаимодействие). Учитывая, что значения энергий  $d-d$ -переходов в  $Y_2BaCuO_5$  и NiO значительно отличаются, можно предположить, что функции  $3d$ -электронов, а также соответствующие  $F^k$  интегралы Слэтера мало отличаются. Из оптических спектров NiO [10] получаем, что  $F^2(3d3d) = 49F_2^2(2d3d) \approx 8$  эВ. Принимая, что соотношение  $F^0/F^2$  слабо меняется при переходе от свободного иона к иону в кристалле (для свободных ионов это соотношение приблизительно равно двум), получаем  $U_d \approx 16$  эВ. Если сравнить это значение с разным образом определяемыми значениями, известными в литературе (см., например [1]), то оно соответствует их верхнему пределу. Это значение гораздо больше обычных значений интегралов переноса и хорошо согласуется с тем фактом, что металлические соединения меди с заполненными  $2p$ -зонами являются непроводящими.

#### Список литературы

- [1] Мазин И. И. // УФН. 1989. Т. 158, № 1. С. 155—161.
- [2] Kelly M. K., Barbonx P., Tarascon J. M., Aspnos D. E., Bonner W. A., Movies P. A. // Phys. Rev. 1988. V. B38. N 1. P. 870—873.
- [3] Hulinček J., Garriga M., Cardona M. // Sol. St. Comm. 1988. V. 67. N 6. P. 589—592.
- [4] Ando A., Saiki K., Veno K., Koma A. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 3. P. L304—L307.
- [5] Yuan J., Brown L. M., Liang W. Y. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. P. 517—526.
- [6] Ramsey M. G., Netzer F. F., Matthew J. A. D. // Phys. Rev. 1989. V. B39. N1. P. 732—735.
- [7] Henry R. L., Cukauskas E. J., Qadri S. B., Klein P. H., Campisi G. G. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 92. P. 348—353.
- [8] Michel C. and Raveau B. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 43. N 1. P. 73—80.
- [9] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
- [10] Newman R., Chrenko R. M. // Phys. Rev. 1959. V. 114. N 6. P. 1507—1513.
- [11] Suzuki M. // Phys. Rev. 1989. V. B39. N 4. P. 2312—2321.

Институт физики полупроводников  
АН ЛитССР  
Вильнюс

Поступило в Редакцию  
18 октября 1989 г.