

УДК 537.312.62

© 1990

## МИКРООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

В. А. Пименов, В. В. Поборчий, П. П. Сырников,  
С. И. Шагин

Измерены спектры отражения кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_c \sim 90$  и  $\sim 60$  К) в диапазоне 0.08—3 эВ для поляризаций  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ . На основании полученных данных оценена анизотропия проводимости и эффективной массы носителей относительно оси  $c$ . В том же спектральном диапазоне исследована анизотропия отражения, обусловленная двойникованием кристаллов.

Исследование оптических свойств сверхпроводящих и несверхпроводящих кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является одним из основных источников сведений об их энергетических спектрах [1-6]. Однако вследствие пластинчатой формы таких кристаллов (характерная толщина  $\sim 10 \div 100$  мкм) при изучении оптических свойств их боковой поверхности встречаются серьезные затруднения. Поэтому оптические свойства при поляризации света, параллельной оси  $c$  ( $E \parallel c$ ), в частности спектры отражения, до сих пор мало изучены. Наибольшее внимание этому вопросу было уделено в работе [1], однако, как будет показано ниже, результаты [1] требуют серьезных дополнений.

В настоящей работе изучались спектры нормально отраженного света толстых кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (толщина  $\sim 100$  мкм) как для  $E \parallel c$  ( $R_{\parallel}$ ), так и для  $E \perp c$  ( $R_{\perp}$ ). Измерения проводились при комнатной температуре на микроспектрофотометре собственной конструкции в диапазоне 0.5—3 эВ и на Фурье-спектрометре «BRUKER-113V» в диапазоне 0.08—0.5 эВ. Размер оптического зонда в различных экспериментах  $\sim 10 \div 100$  мкм.

Нами были исследованы спектры отражения микродвойниковых орторомбических кристаллов с температурами сверхпроводящего перехода  $T_c \sim 90$  и  $\sim 60$  К, а также тетрагонального кристалла, не проявляющего сверхпроводящего перехода. Кристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , с  $T_c \sim 60$  К выращивались из раствора—расплава при избытке  $\text{CuO}$  и  $\text{BaO}$ . Для повышения  $T_c$  до  $\sim 90$  К кристаллы отжигались в кислороде при  $t \sim 400$  °С, а для тетрагонализации — в аргоне при  $t \sim 700$  °С. Нами были измерены спектры отражения сверхпроводящих кристаллов для поляризованного света от боковой поверхности ( $E \parallel c$ ,  $E \perp c$ ), а также для неполяризованного света от плоскости  $a-b$  ( $E \perp c$ ). Оказалось, что спектры от двух поверхностей для  $E \perp c$  совпадают с точностью до некоторого коэффициента из-за несколько худшего качества боковой поверхности. Поэтому мы приводим в качестве  $R_{\perp}$  лишь спектры от плоскости  $a-b$  (рис. 1, кривые 1, 2), а в спектрах  $R_{\parallel}$  (рис. 2) определенный нами коэффициент учтен.

Анализ спектров  $R_{\perp}$  проводился в рамках модели, которая наряду со свободными электронами учитывает вклад в комплексную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  связанных электронов в виде лоренцевских осцилляторов

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \omega_p^2 / (\omega + i\Gamma) + \sum_j C_j^2 / (\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma),$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота;  $\omega_j$  — частота осциллятора;  $\Gamma$ ,  $\Gamma_j$  — соответствующие затухания;  $C_j$  — сила осциллятора.

Следует оговориться, что подобное описание спектров отражения носит оценочный характер, так как вклад в отражение могут давать свободные носители из разных зон, а параметры, входящие в приведенное выражение в виде констант, в частности  $\Gamma$ , могут зависеть от частоты. Кроме того, при анализе неполяризованных спектров микродвойниковых кристаллов не учитывается анизотропия оптических свойств в плоскости  $\mathbf{a}-\mathbf{b}$ . Получены следующие значения плазменных параметров для кристалла с  $T_c \sim 90$  К;  $\hbar\omega_{p\perp}=3.1$  эВ,  $\hbar\Gamma_{\perp}=1.4$  эВ; для кристалла с  $T_c \sim 60$  К  $\hbar\omega_{p\perp}=2.7$  эВ,  $\hbar\Gamma_{\perp}=1.3$  эВ. В обоих случаях  $\epsilon_{\infty}=4.4$ . Для согласия с экспериментальным спектром вводились два осциллятора с энергиями

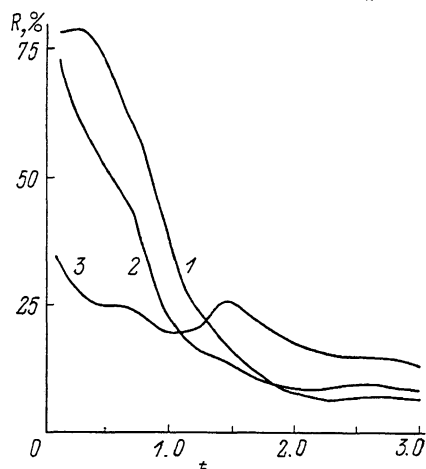


Рис. 1. Спектры нормально отраженного света от плоскости  $\mathbf{a}-\mathbf{b}$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .  $T=300$  К.  
1 и 2 — сверхпроводящего,  $T_c \sim 90$  и 60 К;  
3 — несверхпроводящего.

$\hbar\omega_1=0.2$  и  $\hbar\omega_2=1.6$  эВ, причем сила первого осциллятора оказалась существенно ниже, а второго — несколько выше в случае кристалла с  $T_c \sim 60$  К.

Спектры  $R_{\parallel}$  (рис. 2) сильно отличаются от спектров  $R_{\perp}$ , причем ани-

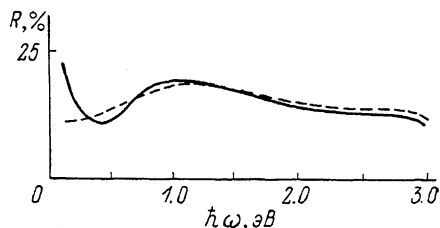


Рис. 2. Спектры нормально отраженного света от боковой поверхности сверхпроводящих кристаллов для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .  $T=300$  К.

Сплошная кривая —  $T_c \sim 90$ , штриховая — 60 К.

зотропия отражения особенно высока в низкочастотной области. Спектр  $R_{\parallel}$  для кристалла с  $T_c \sim 90$  К имеет четко выраженный минимум в области 0.4 эВ с последующим подъемом в низкочастотной области. Такой ход спектра естественно связать с плазменным отражением, как сделано в работе [1]. Однако авторы [1] проводили измерения спектров отражения монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  лишь в диапазоне 0.08—0.6 эВ (эти данные хорошо согласуются с нашими). Анализ спектра  $R_{\parallel}$ , аналогичный проведенному для  $R_{\perp}$ , дал следующие результаты:  $\hbar\omega_{p\parallel}=0.5$  эВ,  $\hbar\Gamma_{\parallel}=0.4$  эВ,  $\epsilon_{\infty}=5$ , энергия осциллятора  $\hbar\omega=1.6$  эВ. Спектр кристалла с  $T_c \sim 60$  К похож на спектр кристалла с  $T_c \sim 90$  К. Однако, вероятно, вследствие более низкой энергии  $\hbar\omega_{p\parallel}$  в исследованном диапазоне частот низкоэнергетического подъема не наблюдается.

На основании полученных данных можно оценить анизотропию эффективной массы носителей  $m^*$ , а также проводимости  $\sigma$  кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  относительно оси  $\mathbf{c}$ . Для кристалла с  $T_c \sim 90$  К  $m_{\parallel}^*/m_{\perp}^* = \omega_{p\perp}^2/\omega_{p\parallel}^2 \sim 38$ ,  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = \omega_{p\perp}^2\Gamma_{\parallel}/\omega_{p\parallel}^2\Gamma_{\perp} \sim 11$ . Для учета анизотропии в плоскости  $\mathbf{a}-\mathbf{b}$  можно воспользоваться данными [6] по спектрам отражения  $R_a$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) и  $R_b$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ), принимая во внимание тот факт, что  $(R_a+R_b)/2$  неплохо согласуется с  $R_{\perp}$  (рис. 1, кривая 1). Получаем  $\sigma_a/\sigma_c \sim 12$ ,  $\sigma_b/\sigma_c \sim 16$ ,  $m_c^*/m_a^* \sim 24$ ,  $m_c^*/m_b^* \sim 38$ .

Анизотропия проводимости, определенная нами, хотя и согласуется по порядку величины со значениями, полученными из измерений электропроводности  $\sim 30$  [7],  $\sim 50$  [8] кристаллов с  $T_c \sim 90$  К, все-таки явно

занижена. При этом оценка величины удельного сопротивления из наших данных  $\rho_{\parallel} \sim 1.2 \cdot 10^{-2}$  Ом·см прекрасно согласуется с данными [7, 8]  $\rho_{\parallel} \sim 1.3 \cdot 10^{-2}$  Ом·см. Таким образом, расхождение оценки  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$  с электрическими измерениями обусловлено заниженной оценкой  $\sigma_{\perp}$ .

Вопрос об объяснении величины  $\sigma_{\perp}$ , а также ее температурной зависимости, не учитывающей в использованной нами модели (величина  $\sigma_{\parallel}$ , как показано в [8] и подтверждено в дальнейшем, от температуры практически не зависит), является предметом дискуссии в литературе и выходит за рамки настоящей работы. Отметим лишь, что ответ на этот вопрос, вероятно, может быть получен из измерений  $R_a$  и  $R_b$  в дальней и средней инфракрасных областях в зависимости от температуры и содержания кислорода в кристаллах.

Как уже указывалось, из спектров  $R_{\parallel}$  (рис. 2) можно заключить, что для кристаллов с  $T_c \sim 60$  К величина  $\omega_{p\parallel}$  заметно ниже, чем для кристаллов с  $T_c \sim 90$  К. Вследствие этого анизотропия проводимости и эффективной массы для кристаллов с  $T_c \sim 60$  К должна возрасти. Данные измерений электропроводности дают аналогичные результаты [8]. Такая тенденция вполне понятна, так как при уменьшении содержания кислорода существенно увеличивается параметр с решетки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [9].

Особенности в спектрах отражения кристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , которые мы описываем с помощью осцилляторов с энергиями  $\sim 0.2$  и  $\sim 1.6$  эВ,

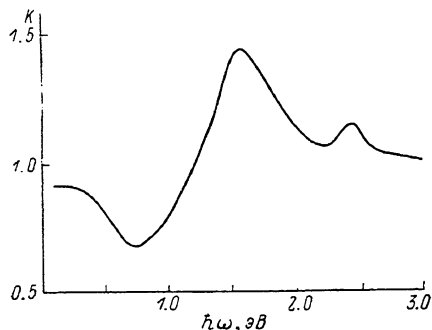


Рис. 3. Спектральная зависимость отношения коэффициентов отражения света, поляризованного параллельно и перпендикулярно доменным границам в кристалле  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с  $T_c \sim 90$  К.  $T=300$  К.

по-видимому, следует отнести к межзонным переходам, обусловленным электронными состояниями Cu—O-цепей, образованных атомами Cu1, O1, O4, согласно обозначениям [10]. Переход с энергией  $\sim 0.2$  эВ, как показано выше, резко теряет свою интенсивность с уменьшением  $T_c$ , т. е. с уменьшением содержания кислорода в кристалле. Этот факт, а также поляризация перехода, параллельная оси **b** [6], являются серьезными аргументами в пользу отнесения этого перехода к Cu—O-цепям, ориентированным вдоль оси **b** и содержащим мобильные атомы кислорода в позициях O1. Отметим, что энергетическое положение полосы, полученное в [6] 0.28 эВ, видимо, является более точным, чем  $\sim 0.2$  эВ, определенное без учета анизотропии в плоскости **a—b**. Дополнительным аргументом в пользу отнесения этой полосы к медно-кислородным комплексам, образующим цепи, является отсутствие подобной особенности в спектре отражения кристаллов системы Bi—Sr—Ca—Cu—O [6], обладающих Cu—O-плоскостями и не имеющих Cu—O-цепей. Полоса  $\sim 1.6$  эВ также не проявляется в спектре Bi—Sr—Ca—Cu—O [6], однако ее отнесение не столь очевидно, т. е. интенсивность этой полосы с уменьшением содержания кислорода возрастает. При этом отсутствие соответствующей особенности для  $E \parallel a$  и наличие для  $E \parallel b$  [4, 6] являются аргументом против отнесения перехода  $\sim 1.6$  эВ Cu—O-плоскостям. Учитывая проявление этой полосы при  $E \parallel c$ , наиболее разумной нам представляется ее интерпретация с привлечением атомов Cu1 и мостикового кислорода O4.

Предположение о принадлежности особенностей  $\sim 0.2$  и  $\sim 1.6$  эВ медно-кислородным комплексам, образующим цепи, неплохо согласуется с энергетической зонной структурой  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [11]. Так, согласно расчетам [11], в S-точке зоны Бриллюэна в области уровня Ферми имеется узкая щель между двумя цепочечными состояниями, с переходами между которыми можно связать особенность  $\sim 0.2$  эВ. Полоса  $\sim 1.6$  эВ также неплохо

коррелирует с возможными переходами между цепочечными состояниями в S- и Y-точках зоны Бриллюэна.

Как известно, анизотропия оптических свойств относительно осей **a** и **b** в микродвойниковых кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  не наблюдается. Однако, как было обнаружено в работах [4, 5], в плоскости **a**—**b** микродвойниковых кристаллов проявляется другой тип оптической анизотропии, связанный с наличием плоскостей двойникования.

Нами были измерены спектры отражения от областей кристалла с  $T_c \sim \sim 90$  К, обладающих определенной ориентацией двойниковых границ, для света, поляризованного параллельно границам ( $R_{\parallel d}$ ) и перпендикулярно границам ( $R_{\perp d}$ ). Оба спектра имеют вид, близкий к спектру отражения неполяризованного света (рис. 1, кривая 1): отличия в них наглядно демонстрирует спектр отношения  $k = R_{\parallel d} / R_{\perp d}$  (рис. 3).

В спектре *K* наблюдаются три особенности при энергиях  $\sim 0.7$ ,  $\sim 1.5$ ,  $\sim 2.4$  эВ, причем первая особенность проявляется в виде провала, а две другие — в виде пиков. Возможный смысл знака особенности (пик «+», провал «—») будет рассмотрен несколько ниже.

Нетрудно заметить, что энергетическое положение особенностей в спектре *K* согласуется с положением пиков отражения тетрагонального кристалла (рис. 1, кривая 3):  $\sim 0.7$ ,  $\sim 1.5$ ,  $\sim 2.7$  эВ. Отметим, что в кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 1$ ) высокоэнергетический пик более четко выражен и расположен при  $\sim 2.5$  эВ [4], что еще лучше согласуется с положением соответствующей особенности в спектре *K*, чем в случае тетрагонального кристалла, исследованного в настоящей работе и обладающего, по нашим оценкам,  $\delta \sim 0.5$ .

Кроме того, обращает на себя внимание довольно высокая анизотропия отражения (величина *K* изменяется в диапазоне от  $\sim 0.7$  до  $\sim 1.5$ ). Согласно данным электронной микроскопии [12, 13], толщина двойниковых границ в кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  составляет  $\sim 30 \div 50$  Å, в то время как характерный поперечный размер домена в микродвойниковых кристаллах на порядок больше. Следовательно, граничные области, дающие вклад в анизотропию отражения, занимают малую часть площади кристалла, что трудно согласовать с наблюдаемой нами сильной анизотропией. Напрашивается вывод, что оптическая толщина двойниковой границы больше той, которую дает электронная микроскопия.

Такой результат не вызывает удивления, так как электронно-микроскопический контраст  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  определяется рассеянием электронов на тяжелых атомах Ba и Y, а в приведенных оптических спектрах проявляются переходы между электронными состояниями атомов Cu и O.

Принимая во внимание отмечавшееся выше соответствие энергетического положения особенностей в спектрах *K* и отражения тетрагонального кристалла, можно предложить следующее объяснение спектра *K*. Граничная область обеднена кислородом и имеет структуру, близкую к структуре тетрагонального кристалла (такой же результат дает электронная микроскопия [12]), проявляя спектр отражения, аналогичный спектру тетрагонального кристалла. Однако в отличие от тетрагонального кристалла граничная область деформирована симметрично относительно плоскости двойникования [12], что приводит к анизотропии отражения. При этом полосы в спектре отражения могут вести себя различным образом: одни могут быть интенсивнее в спектре  $R_{\parallel d}$ , другие в —  $R_{\perp d}$ , давая знаки «+» и «—» соответственно в спектре *K*. Такое объяснение представляется нам наиболее разумным, хотя возможны и другие механизмы, приводящие к анизотропии отражения в граничных областях.

Следует отметить, что в свете полученных нами данных об анизотропии спектров отражения микродвойниковых областей кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  можно объяснить эффект появления дополнительных линий в спектрах комбинационного рассеяния таких областей [14], предположив, что происходит резонансное рассеяние за счет электронного перехода в области 2.4 эВ.

Таким образом, в настоящей работе на основании измерения спектров отражения кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  для поляризаций света  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  оценена анизотропия проводимости и эффективной массы носителей в этих кристаллах. Кроме того, исследован спектр анизотропии отражения микродвойниковых кристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , связанной с наличием междвойниковых границ; из этих измерений получена информация о размерах границ и их структуре.

#### Список литературы

- [1] Bozovic I., Char K., Yoo J. B., Kapitulnik A., Beasley M. R., Geballe T. H., Wang Z. Z., Hagen S., Ong N. P., Aspnes D. E., Kelly M. K. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 7. P. 5077—5080.
- [2] Schlesinger Z., Collins R. T., Kaiser D. L., Holtzberg F. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. N 17. P. 1958—1961.
- [3] Wang X., Nauba T., Ikezawa M., Hayashi S., Komatsu H. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. № 12. P. L2023—L2025.
- [4] Petrov M. P., Grachev A. I., Krasin'kova M. V., Nechitailov A. A., Prokofiev V. V., Poborchy V. V., Shagin S. I., Kartenko N. F. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 67. N 12. P. 1197—1120.
- [5] Schmid H., Rivera J.-P., Clin M., Williams A., Burkhardt E. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 1748—1751.
- [6] Петров М. П., Грачев А. И., Красинькова М. В., Нечитайлов А. А., Поборчий В. В., Шагин С. И., Миридонов С. В. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 50. № 1. С. 25—29.
- [7] Tozer S. W., Kleinsasser A. W., Penney T., Kaiser D., Holtzberg F. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. N 15. P. 1768—1771.
- [8] Буравов Л. И., Винников Л. Я., Емельченко Г. А., Кононович П. А., Лаухин В. Н., Осипьян Ю. А., Щеголев И. Ф. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 47. № 1. С. 50—52.
- [9] Ono A. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 7. P. L1223—L1225.
- [10] Beno M. A., Soderholm L., Capone D. W., Hinks H. D. G., Jorgensen J. D., Grace J. D., Shuller I. K., Serge C. U., Zhang K. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 1. P. 57—59.
- [11] Krakauer H., Pickett W. E., Cohen R. E. // *J. Superconductivity*. 1988. V. 1. N 1. P. 111—141.
- [12] Sarikaya M., Kikuchi R., Aksay J. A. // *Physica C*. 1988. V. 152. N 2. P. 161—170.
- [13] Syono Y., Kikuchi M., Oh-ishi K., Hiraga K., Arai H., Matsui Y., Kobayashi N., Sasaoka T., Muto Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 4. P. L498—L501.
- [14] Петров М. П., Грачев А. И., Красинькова М. В., Нечитайлов А. А., Поборчий В. В., Прокофьев В. В., Рувимов С. С., Шагин С. И. // *Сверхпроводимость*. 1989. Т. 2. № 7. С. 33—36.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
4 октября 1989 г.  
В окончательной редакции  
4 мая 1990 г.