

УДК 621.315
© 1990

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

А. И. Головашкин, К. В. Крайская, А. Л. Шелехов

В спектральном диапазоне 0.5—6 эВ измерены дисперсионные зависимости коэффициента отражения R и его производной по длине волны излучения поликристаллических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при температурах 300 и 89 К. Обнаружено небольшое уменьшение R и изменение интенсивности высокочастотных полос межзонного поглощения при вакуумировании образца, что объясняется изменением концентрации кислорода в поверхностных слоях образца. При понижении температуры наблюдается уменьшение (почти в два раза) коэффициента отражения в области частот за плазменным краем поглощения. Полученный эффект может быть обусловлен несколькими причинами: переходом образца в сверхпроводящее состояние, упорядочением кислородных вакансий при понижении температуры, уменьшением температурного размытия и взаимного расположения уровня Ферми и близлежащих практически плоских энергетических зон. Из экспериментальных спектров определен ряд характеристик электронной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Со времени открытия сверхпроводимости в металлооксидных соединениях, к которым относится $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и которые по существу образуют новый класс высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), во всем мире ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования практически всех свойств этих материалов. Появилось значительное число работ, в которых исследовались оптические свойства новых сверхпроводников. Однако большая часть из них посвящена определению сверхпроводящих характеристик по спектрам отражения в дальней ИК области спектра, а не исследованию электронной структуры ВТСП. Исследования электронной структуры имеют большое значение при решении вопроса о механизме высокотемпературной сверхпроводимости, который до настоящего времени остается открытым.

В работах [1-6] спектры отражения пленок [1], монокристаллических [2] и керамических [3-6] образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ аппроксимировались теоретической кривой $R(\omega)$, построенной на основе модели Друде с учетом в той или иной степени анизотропии отражения [3, 6, 7], а также полос межзонного поглощения [5-7]. При этом в работах [2-5] считалось, что спектр $R(\omega)$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имеет друдевский вид. Противоположное мнение высказывается в работах [6, 8]. В [7] показана возможность применения модели Друде для описания $R(\omega)$, но с введением частотнозависящего времени релаксации электронов. Таким образом, вопрос теоретического описания экспериментальных спектров и определения основных характеристик электронной структуры новых сверхпроводников также остается открытым и требует более тщательных как экспериментальных, так и теоретических исследований, в частности, оптических свойств в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

В настоящей работе в спектральном диапазоне 1—6 эВ измерены дисперсионные зависимости коэффициента отражения и его производной по длине волны излучения λ керамических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ методом модуляции λ (МДВ). Применение метода МДВ, обладающего большой чувствительностью к спектральным особенностям измеряемой оптической характеристики, позволило провести тщательный анализ и обработку

экспериментальных спектров. Известно (см., например, [9, 10]), что в зависимости от внешних условий свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ могут меняться. В частности, при $T \geq 300 \text{ K}$ на электросопротивление $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ влияет парциальное давление кислорода в окружающей среде [9], что связывается с изменением концентрации кислорода в образце, т. е. с изменением величины δ . Увеличение (или уменьшение) δ должно в свою очередь сказываться на зонной структуре соединения и, следовательно, проявляться в спектрах оптических характеристик. Выяснение характера влияния на электронную систему $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ температуры и давления (атмосферного или вакуума) являлось одной из задач данной работы.

1. Детали эксперимента

Исследованные образцы керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, представляющие собой диски диаметром $\sim 15 \text{ мм}$ и толщиной $\sim 2 \text{ мм}$, изготавливались по стандартной технологии. В качестве исходных материалов использовались оксиды меди, бария и иттрия. Температура перехода в сверхпроводящее состояние

$T_c = 93 \text{ K}$ при ширине перехода $\Delta T_c = 2 \text{ K}$. Рентгеноструктурный анализ

показал наличие в образцах только одной фазы, соответствующей орторомбической структуре с параметрами решетки $a = 3.823$, $b = 3.887$, $c = 11.686 \text{ \AA}$. Образцы обладали 100 %-ным диамагнетизмом при температуре ниже 80 K . Оптические измерения проводились как на полированных, так и неполированных образцах. Полировка осуществлялась алмазным порошком без доступа воды и, как показали дополнительные исследования, не приводила к изменению параметров решетки и состава.

Экспериментальная установка представляет собой полностью автоматизированный комплекс, созданный на основе монохроматора МДР-3 и управляемый микро-ЭВМ «Электроника-60». Принципиальная оптическая схема установки показана на рис. 1. Существенным отличием установки является то, что при использовании однолучевого монохроматора в процессе эксперимента практически одновременно регистрируются в цифровом виде спектры четырех сигналов.

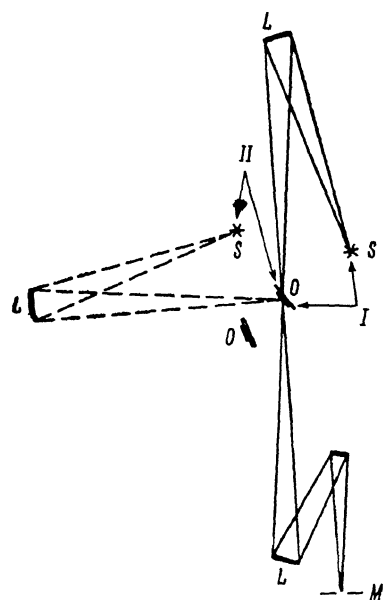


Рис. 1. Принципиальная оптическая схема экспериментальной установки.

M — входная щель монохроматора, O — образец, S — источник излучения, L — зеркала.

В положении I поворачиваемой части оптической системы измеряются спектры $J_0(\omega)$ и $\Delta J_0(\omega)$. Сигнал J_0 отражает спектральную зависимость интенсивности источника излучения, чувствительности фотоприемника и т. д.; ΔJ_0 — сигнал, пропорциональный производной $dJ_0/d\lambda$. В положении II измеряются соответственно спектры сигналов $J_1 = J_0 R$ и $\Delta J_1 = \Delta J_0 R + \Delta R J_0$, где R — коэффициент отражения образца. Результирующие спектры $R(\omega) = J_1(\omega)/J_0(\omega)$ и $[1/R(\omega)][\Delta R(\omega)/\Delta\lambda] \approx \Delta J_1(\omega)/J_1(\omega) - \Delta J_0(\omega)/J_0(\omega)$ формируются по точкам в памяти ЭВМ. Следует отметить, что ни в положении I , ни в положении II в оптическую схему не вносятся никаких дополнительных оптических элементов, т. е. все четыре сигнала измеряются в одних и тех же условиях. Это позволяет получать абсолютные значения коэффициента отражения и его производной. В установке использован метод многократного суммирования отдельных записей

спектра, позволяющий получать результирующие спектры с высоким отношением сигнал/шум, так как в результате суммирования M записей отношение сигнал/шум в спектре увеличивается в \sqrt{M} раз. Измерения проводились при угле падения света на образец, близком к 90° . Угол падения определяется величиной угла φ (рис. 1) и может изменяться. Модуляция длины волны излучения осуществляется колеблющимся на частоте ≈ 500 Гц плоским зеркалом, расположенным внутри монохроматора перед выходной щелью. В средней части спектрального интервала глубина модуляции $\Delta\lambda$ составляет примерно 50 \AA .

2. Результаты

Спектры $R(\omega)$ трех образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в спектральном диапазоне 1—4 эВ представлены на рис. 2 (1). Для сравнения там же приведены спектры $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.17}\text{CuO}_4$ (2) и многофазного образца $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$ (3). Видно, что спектры иттриевой сверхпроводящей керамики существенно отлича-

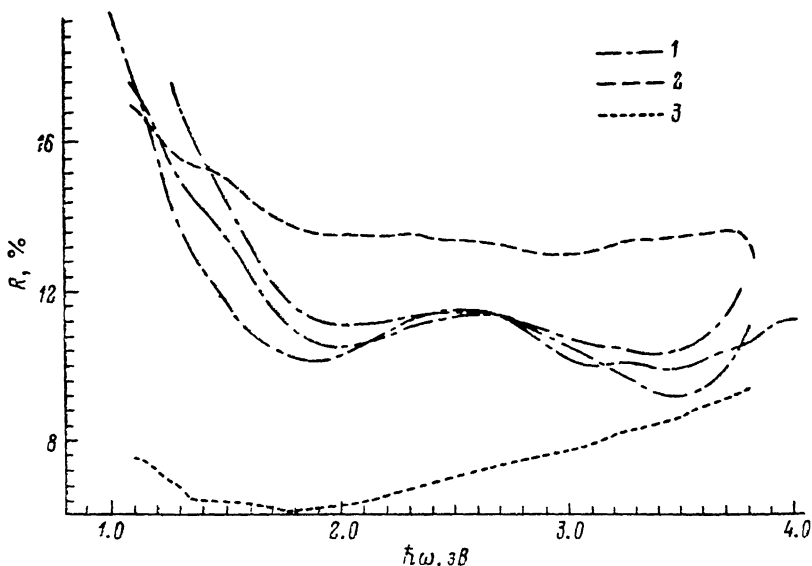


Рис. 2. Спектры $R(\omega)$ трех образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (1), $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.17}\text{CuO}_4$ (2), $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$ (3).

ются от спектров как лантановой, так и многофазной иттриевой керамики. В то же время однофазные образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, приготовленные в разное время, имеют близкие величины коэффициента отражения и практически одну и ту же структуру спектральной зависимости $R(\omega)$. Их спектры характеризуются резким краем поглощения с минимумом соответственно при 1.98, 1.98, 1.9 эВ для разных образцов, небольшим увеличением отражения в области 2—2.8 эВ и полосой поглощения с минимумом соответственно при 3.46, 3.36, 3.24 эВ. Абсолютная погрешность измеренных спектров составляет 0.01—0.05 %.

На рис. 3 представлены спектры $R(\omega)$ и $[1/R(\omega)] [dR(\omega)/d\omega]$ одного из образцов керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в диапазоне 1—6 эВ. Резкий край поглощения в районе 1.9 эВ обусловлен вкладом в диэлектрическую проницаемость внутризонных электронных переходов и близостью плазменной частоты $\omega_{\text{пл}}$. Согласно модели Друде, в отсутствие межзонных электронных переходов на $R(\omega)$ не может увеличиваться коэффициент отражения при $\omega > \omega_{\text{пл}}$, что наблюдается в эксперименте в области 2—2.5 эВ. Этот рост отражения можно объяснить наличием в районе 2 эВ полосы (или полос) межзонного поглощения, а наблюдаемая в спектре структура обусловлена суперпозицией вкладов от полосы межзонного поглощения и плазменных

колебаний. В соответствии с имеющимися расчетами зонной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [11-15] полоса поглощения при 1.9 эВ обусловлена межзонными электронными переходами из состояний вблизи уровня Ферми в частично заполненные зоны, почти плоские вершины которых превышают на ≈ 1.9 эВ уровень Ферми. Следует отметить, что комплекс из 36 энергетических зон, расположенных в интервале от -6 до $+1.9$ эВ по отношению к уровню Ферми, сформирован из состояний $\text{Cu}3d$ и $\text{O}2p$, причем в выходящие на поверхность Ферми частично заполненные зоны дают вклад как комплексы $\text{Cu}2-\text{O}2-\text{O}3$, так и комплексы $\text{Cu}1-\text{O}1-\text{O}4$, т. е. связанные с цепочками $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$. Полоса поглощения с минимумом при 3.24 эВ соответствует возбуждению электронов через диэлектрическую щель, имеющуюся в энергетическом электронном спектре, причем расстояние до свободных зон от

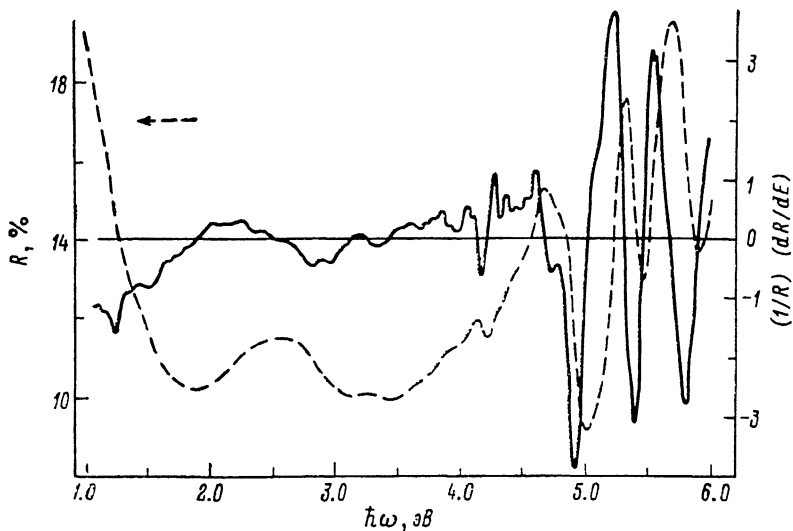


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $R(E)$ и $(1/R) \cdot (\Delta R/\Delta E)$ одного из образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

уровня Ферми составляет 3—3.4 эВ [11, 15]. Свободные зоны выше диэлектрической щели сформированы состояниями $5d$ бария и $4d$ иттрия. На наблюдаемую полосу поглощения накладывается полоса люминесценции с максимумом при 3.18 эВ [16]. В результате на экспериментальном спектре $R(\omega)$ имеются два минимума при 3.14 и 3.44 эВ. Особенность при 4.2 эВ можно интерпретировать как возбуждение электронов в свободные зоны бария типа $5d$. В распределение плотности электронных состояний [11] эти зоны дают вклад в виде пика, отстоящего на 4 эВ от энергии Ферми. Три интенсивные полосы поглощения при 5.02, 5.48, 5.9 эВ, по нашему мнению, являются результатом электронных переходов с участием зон, относящихся к комплексам $\text{Cu}1-\text{O}1-\text{O}4$. Соответствующие пики в распределении плотности электронных состояний расположены в области на 4 эВ ниже уровня Ферми [11, 14, 17]. На рассчитанной теоретически частотной зависимости оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (для направлений вдоль осей a и b) [15] в области 5—6 эВ также имеются три резких максимума. В пользу предложенного отождествления свидетельствует и факт уменьшения интенсивности этих полос при вакуумировании образца, что связано с уменьшением концентрации кислорода в поверхностных слоях керамики, причем вакансии образуются в позициях $\text{O}1$.

Следует отметить, что во всем исследованном спектральном интервале на спектре $R(\omega)$ имеется богатая тонкая структура, отражающая распределение плотности электронных состояний, которая слабо проявляется на самом спектре, но отчетливо видна на спектре производной $(1/R) \cdot (dR/d\omega)$ (рис. 3). Так как исследовалась керамика с хаотической ориентацией кристаллитов, в измеренный спектр отражения дают вклад как микрокри-

сталлы, для которых электрическое поле световой волны E перпендикулярно оси c , так и микрокристаллы, для которых $E \parallel c$. Вклад последних в соответствии с теоретическими расчетами [15] может проявляться в виде двух широких полос межзонного поглощения соответственно в областях 1—3 и 5 эВ.

На рис. 4 представлены спектры отражения керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в вакууме (3) при комнатной температуре $T=300$ К и в вакууме при $T \approx 89$ К (4). Там же для сравнения приведен спектр в воздухе при $T=300$ К (1). Из рис. 4 видно, что при вакуумировании образца коэффициент отражения в области 1—4 эВ уменьшается в среднем на 1 %, но структура спектра сохраняется. Значительно уменьшается интенсивность полос поглощения, расположенных в области 4—6 эВ, причем этот эффект необратим. С понижением температуры до ≈ 89 К структура спектра также прак-

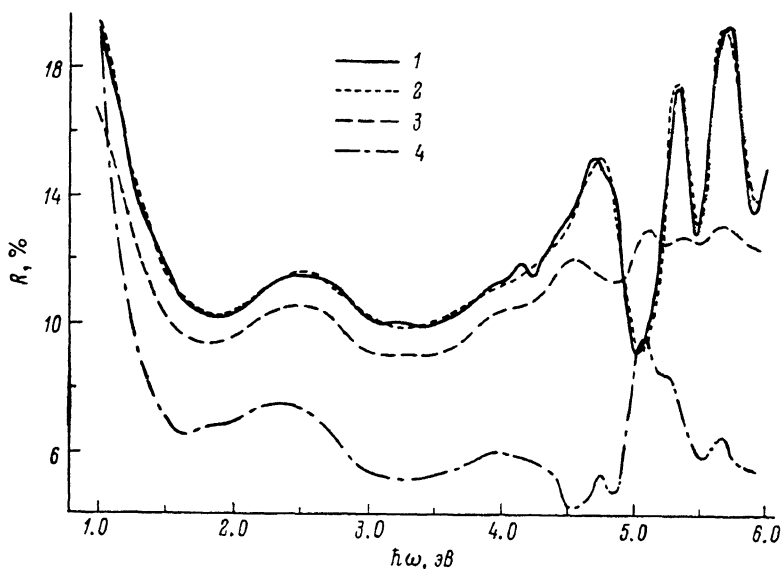


Рис. 4. Дисперсионные зависимости коэффициента отражения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при комнатной температуре в атмосфере.

1, 2 — вид теоретической зависимости $R(\omega)$, 3 — при $T \approx 300$ К в вакууме, 4 — при $T=89$ К в вакууме.

тически сохраняется вплоть до энергий ~ 4 эВ, но абсолютные значения R уменьшаются почти в 2 раза. В области 4—6 эВ происходит перераспределение относительной интенсивности наблюдаемых полос поглощения. При отогреве образца абсолютные величины коэффициента отражения восстанавливаются в низкочастотной части спектра ($\hbar\omega < 4$ эВ). С понижением температуры интенсивность полосы люминесценции (максимум при 3.18 эВ) значительно уменьшается (по данным работы [16], почти в 2 раза).

Из приведенных выше экспериментальных результатов можно выделить несколько основных моментов, к более подробному обсуждению которых мы вернемся в дальнейшем.

а) В области 1—4 эВ при вакуумировании образца коэффициент отражения необратимо уменьшается на величину порядка 1 %, с понижением температуры до ≈ 89 К R обратимо уменьшается почти в 2 раза.

б) В области 4—6 эВ при вакуумировании значительно уменьшается интенсивность наблюдаемых полос межзонного поглощения, при охлаждении происходит перераспределение относительной интенсивности этих полос наряду с общим обратимым уменьшением коэффициента отражения.

3. Расчет электронных характеристик

Экспериментальные спектры были обработаны на ЭВМ с использованием алгоритмов и программ, разработанных ранее. При этом экспериментальная зависимость $R(\omega)$ [или $(1/R)(dR/d\omega)$] аппроксимировалась по методу наименьших квадратов теоретической кривой, построенной на основе модели Друде с учетом анизотропии отражения и вклада электронных межзонных переходов. Исходя из случайной ориентации кристаллитов керамики, коэффициент отражения рассчитывали в виде $R=1/3R_{\parallel}+2/3R_{\perp}$ [6], где R_{\parallel} , R_{\perp} — коэффициенты отражения при $E \parallel c$ и $E \perp c$ соответственно. Считалось, что в комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ' , определяющую коэффициент отражения для каждого случая,

Таблица 1
Электронные характеристики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
в плоскости $\{a, b\}$

Характеристика	$T = 300$ К, атмосфера	$T = 300$ К, вакуум	$T = 89$ К, вакуум
$N_e, 10^{21} \text{ см}^{-3}$	5.0	4.6	2.7
$\tau_e, 10^{-16} \text{ с}$	4.8	4.7	16.6
$\hbar\omega_1, \text{ эВ}$	4.0	4.0	1.7
$\tau_1, 10^{-16} \text{ с}$	3.0	3.0	3.6
$\hbar\omega_2, \text{ эВ}$	4.2	4.3	3.9
$\tau_2, 10^{-16} \text{ с}$	4.0	4.0	6.2
$\hbar\omega_3, \text{ эВ}$	5.2	5.0	5.0
$\tau_3, 10^{-16} \text{ с}$	43	23	40
$\hbar\omega_4, \text{ эВ}$	5.3	5.2	5.2
$\tau_4, 10^{-16} \text{ с}$	45	8.9	17
$\hbar\omega_5, \text{ эВ}$	5.6	5.6	5.6
$\tau_5, 10^{-16} \text{ с}$	32	8.9	17
ϵ_{∞}	1	1	1.2

дают вклад электроны проводимости ϵ'_e в соответствии с моделью Друде, электронные межзонные переходы при энергиях $\hbar\omega$ внутри исследованного спектрального диапазона ϵ'_b и межзонные переходы в виде ϵ_{∞} при более высоких энергиях ($\hbar\omega > 6$ эВ):

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \epsilon'_e + \epsilon'_b, \epsilon' = \epsilon_1 + i\epsilon_2,$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — действительная и мнимая части ϵ' .

Исходя из теоретически рассчитанных распределений плотности электронных состояний [11, 12, 14] и дисперсионной зависимости оптической проводимости $\sigma(\omega)$ [15], для $E \perp c$ в ϵ'_b учитывали вклады пяти полос межзонного поглощения, а для $E \parallel c$ — двух полос. При этом форма первой (низкочастотной с минимумом при 1.9 эВ) полосы для обоих случаев рассчитывалась в рамках модели [18]. В соответствии с этой моделью форма полосы фактически определяется наличием заметной области фазового пространства с параллельными зонами, т. е. размытого в меру kT края поглощения, и асимптотической зависимостью типа $1/\omega^2$ при $\omega \rightarrow \infty$ как действительной, так и мнимой частей ϵ'_b . Вклады остальных полос межзонного поглощения, наблюдаемых в исследованной области спектра, для обоих случаев рассчитывались в представлении

$$\epsilon'_{b_i} = A_i^2 / (\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i),$$

где ω_i и A_i — величины, отражающие соответственно положение и интенсивность полосы поглощения, $\tau_i = 1/\gamma_i$ — время затухания соответствующего осциллятора (фактически τ_i является сложной функцией плотности состояний энергетических зон, между которыми происходят межзонные

переходы, и времени релаксации электронов, участвующих в соответствующих переходах).

Полученные в результате обработки экспериментальных спектров характеристики электронной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в плоскости $\{a, b\}$ приведены в табл. 1. В табл. 2 даны электронные характеристики для оси c . В таблицах N_e и τ_e — концентрация и время релаксации носителей

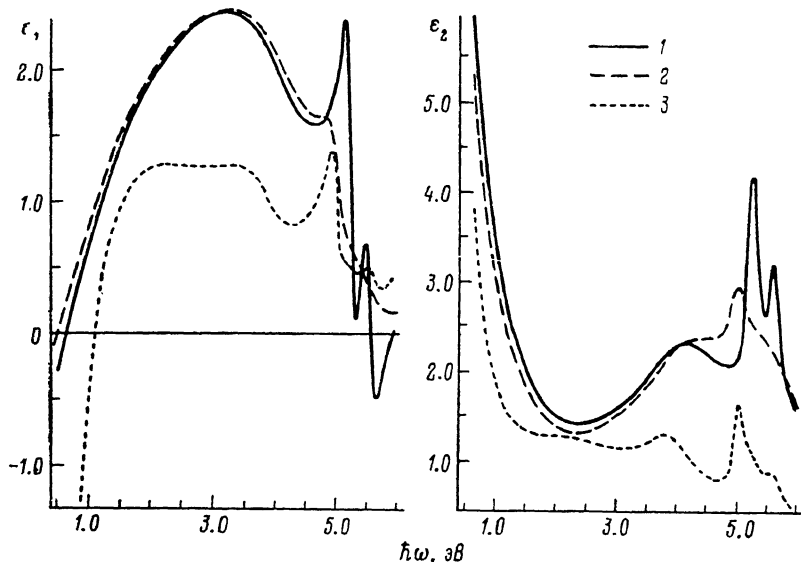


Рис. 5. Дисперсионные зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для плоскости $\{a, b\}$ при $T=300$ К в воздухе (1), $T=300$ К в вакууме (2), $T=89$ К в вакууме (3).

тока. Масса носителей считается равной массе свободного электрона m_0 . В результате расчетов получено достаточно хорошее согласие теории и эксперимента.

Расчитанные на основе полученных электронных характеристик дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей диэлектричес-

Таблица 2

Характеристики электронной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в направлении оси c

Характеристика	$T = 300$ К, атмосфера	$T = 300$ К, вакуум	$T = 89$ К, вакуум
$N_e, 10^{21} \text{ см}^{-3}$	3.1	1.3	1.3
$\tau_e, 10^{-16} \text{ с}$	4.8	4.7	8.5
$\hbar\omega_1, \text{ эВ}$	2.4	2.4	2.4
$\tau_1, 10^{-16} \text{ с}$	21	23	22
$\hbar\omega_2, \text{ эВ}$	4.7	4.7	5.1
$\tau_2, 10^{-16} \text{ с}$	22	12	6.3
ϵ_∞	3.4	2.9	2.0

кой проницаемости для плоскости $\{a, b\}$ и направления оси c приведены на рис. 5 и 6 (на рис. 5—8 кривая 1 соответствует внешним условиям $T=300$ К, атмосфера; 2 — $T=300$ К, вакуум; 3 — $T=89$ К, вакуум). Как видно из табл. 1 и рис. 5, положение спектральных особенностей диэлектрической проницаемости для плоскости $\{a, b\}$ практически не изменяется при вакуумировании образца. Время затухания осциллятора для первых двух полос не меняется и значительно уменьшается для трех последних. При низкой температуре τ_e для всех полос возрастают, что приводит к уменьшению размытия спектральных особенностей диэлектри-

ческой проницаемости. При этом две первые особенности смещаются в сторону низких частот. Для направления c (табл. 2 и рис. 6) положение полос межзонного поглощения не меняется при вакуумировании образца. При

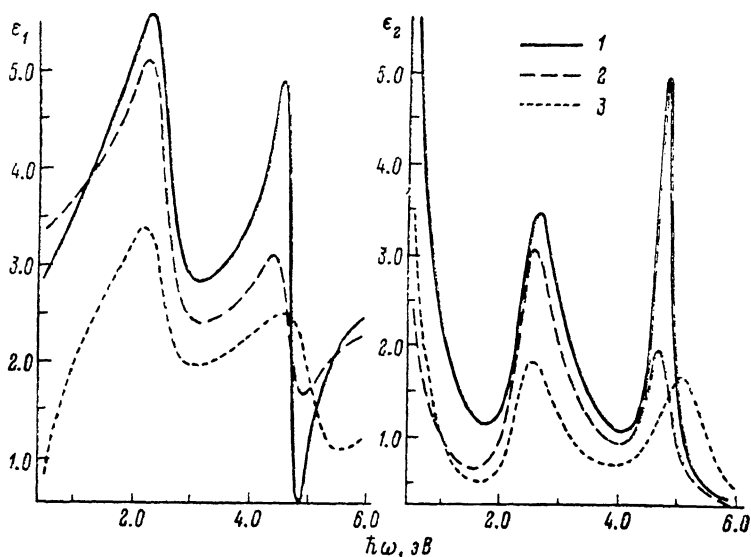


Рис. 6. Дисперсионные зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для направления c .

понижении температуры вторая полоса смещается на 0.4 эВ в сторону высоких частот. Величины силы осциллятора для всех полос как в плоскости $\{a, b\}$, так и вдоль оси c при изменении внешних условий изменяются

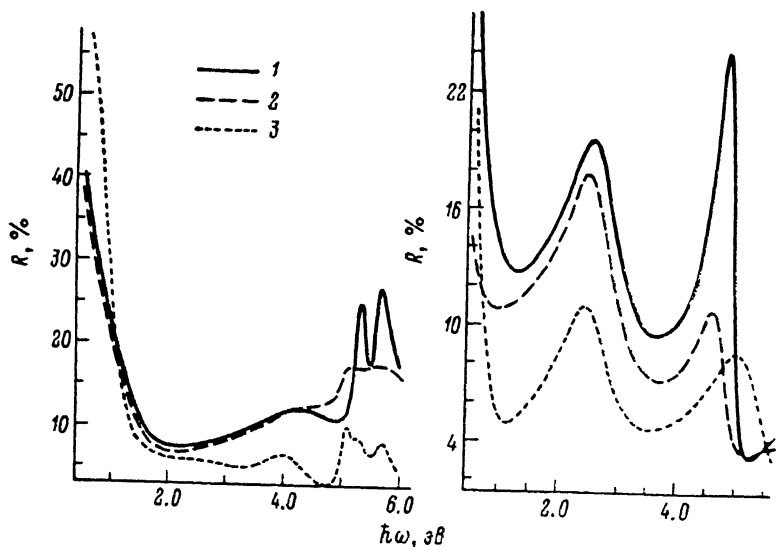


Рис. 7. Рассчитанные на основе данных табл. 1 и 2 зависимости $R(\omega)$ для плоскости $\{a, b\}$ и оси c .

очень слабо. Такое изменение электронных характеристик, в частности величин τ_i , при изменении внешних условий, по нашему мнению, связано с изменением концентрации кислорода в образце по крайней мере в его поверхностных слоях, сравнимых по толщине с глубиной скин-слоя. На рис. 7 представлены рассчитанные по найденным электронным характеристикам спектры $R(\omega)$ для случаев $E \perp c$ и $E \parallel c$. Следует отметить,

что при комнатной температуре в области межзонных переходов 1.2—4 эВ коэффициент отражения для поляризации $E \parallel c$ больше, чем в случае $E \perp c$.

4. Обсуждение результатов

1. Как уже отмечалось, при вакуумировании образца коэффициент отражения керамики необратимо уменьшается в области $\hbar\omega < 4$ эВ в среднем на 1%. Этот эффект, так же как и уменьшение интенсивности трех высокочастотных полос, можно связать с уменьшением концентрации кислорода в цепочках O1—Cu1—O1. Увеличение концентрации вакансий (вдобавок они могут образовываться упорядоченным образом), т. е. дефектов структуры приводит к размытию резких особенностей в распределении плотности электронных состояний. При этом в первую очередь будут размываться зоны, связанные с орбиталями комплексов O1—Cu1—O4. Эти комплексы, в частности, дают вклад в энергетические зоны, выходящие на поверхность Ферми. Таким образом, уменьшение концентрации кислорода в цепочках приводит в конечном счете к уменьшению средней плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, следствием чего являются уменьшение концентрации носителей (табл. 1 и 2) и наблюдаемое в эксперименте уменьшение коэффициента отражения. Размытие резких особенностей в распределении плотности электронных состояний, связанных с комплексами O1—Cu1—O4, приводит и к размытию соответствующих полос межзонного поглощения (рис. 5, 6), расположенных вблизи высокочастотного края исследованного спектрального интервала.

2. Температурное уменьшение коэффициента отражения керамики (рис. 4), как видно из таблиц, является следствием уменьшения концентрации носителей тока. Увеличение времени релаксации τ , также приводит к уменьшению отражения в области $\hbar\omega > 1$ эВ, при этом увеличивается крутизна низкочастотного края поглощения для обеих поляризаций (рис. 7). Температурное уменьшение концентрации свободных носителей связано с изменением плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми $N(E_F)$ и может быть обусловлено несколькими причинами. Здесь можно высказать ряд соображений.

В нормальном (несверхпроводящем) состоянии спектр отражения (поглощения) материала фактически отражает распределение комбинированной плотности электронных состояний (без учета матричных элементов взаимодействия), т. е. распределение плотности занятых и свободных состояний. В частности, интенсивность полос поглощения, связанных с электронными межзонными переходами из состояний, расположенных вблизи уровня Ферми, отражает распределение плотности электронных состояний вблизи E_F и в верхних свободных зонах.

Целый ряд экспериментов указывает на то, что при понижении температуры в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и других ВТСП в районе T_c происходит фазовый переход, связанный с упорядочением кислородной подсистемы. Поскольку кислородные $2p$ -состояния формируют энергетические зоны вблизи E_F , при таком фазовом переходе должно происходить значительное перераспределение плотности состояний вблизи E_F , что и проявляется в изменении оптических спектров.

Далее, сам переход в сверхпроводящее состояние изменяет плотность электронных состояний в интервале энергий, равном нескольким Δ . Поскольку величина сверхпроводящей щели в ВТСП велика, этот интервал может превышать несколько десятых электронвольта. Изменение плотности электронных состояний, вызванное появлением энергетической сверхпроводящей щели, как и возникновение уровня куперовских пар (уровня основного состояния сверхпроводника), также должно отражаться на оптических спектрах в исследуемой области.

В сверхпроводящем состоянии интенсивность межзонных переходов (полос межзонного поглощения), имеющих в качестве начального состояния уровень Ферми, должна заметно возрасти. При этом структура спектра таких переходов (без учета других полос) будет отражать только рас-

пределение плотности электронных состояний в верхних свободных зонах. Если такие переходы дают значительный вклад в общую величину поглощения, то уменьшение отражения керамики ($T_c=93$ К) в области $\hbar\omega > 1$ эВ при $T=89$ К, а также изменение структуры спектра вблизи высокочастотного края можно объяснить увеличением интенсивности соответствующих полос межзонного поглощения при переходе образца в сверхпроводящее состояние. При этом полученная концентрация носителей для низкой температуры (табл. 1) является фактически концентрацией куперовских пар. Соответствующая концентрация носителей $2.7 \cdot 2 = 5.4 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, участвующая в спаривании, оказывается примерно равной концентрации N_s в нормальном состоянии.

Перераспределение плотности состояний в области E_F при $T < T_c$ означает, что в спектр не будут давать вклада переходы из интервала энер-

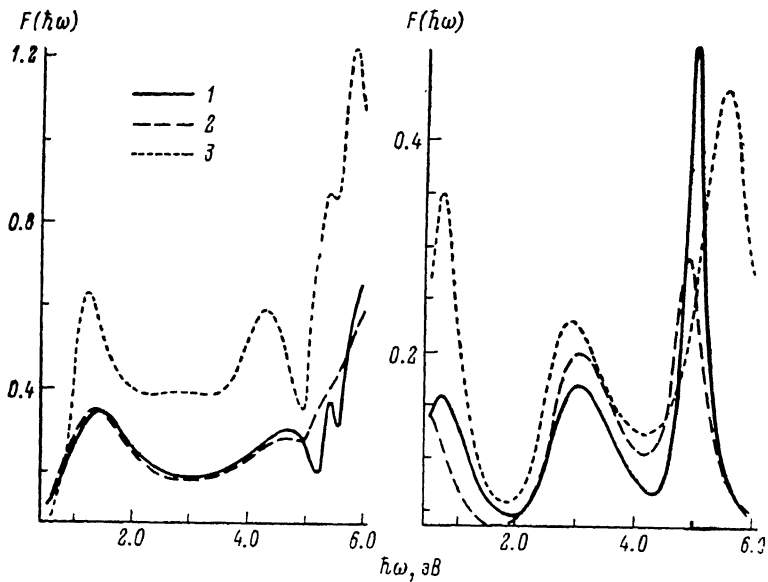


Рис. 8. Дисперсионные зависимости функции $-\text{Im}(i/\epsilon')$ для плоскости $\{a, b\}$ и оси c .

гий $E_F - \Delta$. При этом заметно возрастает величина $N(E_F - \Delta)$ и вклад от переходов из соответствующих состояний. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ вблизи энергии Ферми имеется значительная дисперсия плотности электронных состояний [11, 12, 14, 17], так что $N(E_F - \Delta)$ может превышать $N(E_F)$ в несколько раз. Если считать вклад от таких переходов определяющим, то, исходя из рассчитанных теоретически распределений плотности электронных состояний [12, 14, 17] и найденных значений N_s при комнатной температуре и $T=89$ К, можно оценить в первом приближении величину Δ из соотношения $N_s = \frac{2}{3} m \langle v_F^2 \rangle N(E_F)$. Сделанная оценка дает величину $2\Delta/kT_c \approx 4$, что хорошо согласуется с данными других работ. Отсутствие изменения концентрации N_s для направления вдоль оси c при понижении температуры от 300 до 89 К (табл. 2) может указывать на двумерный характер сверхпроводимости.

Наконец, наблюдаемое экспериментально изменение спектра $R(\omega)$ при понижении температуры можно также связать с уменьшением температурного размытия энергетических зон и изменением взаимного расположения уровня Ферми и практически плоской зоны S_5 [14]. Эта зона находится в непосредственной близости от уровня Ферми, и ее положение может существенно влиять на величину $N(E_F)$.

3. При отсутствии межзонных переходов плазменная частота $\omega_{\text{пл}} = (4\pi N_s e^2 / m_0)^{1/2}$ для плоскости $\{a, b\}$ при $T=300$ К составляет 2.63 эВ, для оси c $\omega_{\text{пл}} = 2.06$ эВ. Для образцов, измеренных в вакууме, эти величины

равны соответственно 2.52 и 1.34 эВ. При низкой температуре соответствующий расчет по найденным значениям N_e дает 1.93 и 1.34 эВ. Наличие межзонных переходов значительно сдвигает точку, где ϵ_1 обращается в нуль, т. е. изменяет величину $\omega_{\text{пл}}$ (наблюдаемая плазменная частота $\omega'_{\text{пл}}$). При комнатной температуре в направлении оси c (рис. 6) ϵ_1 — положительная величина при всех энергиях. Для плоскости $\{a, b\}$ (рис. 5) значение $\hbar\omega'_{\text{пл}}$ (когда $\epsilon_1=0$) составляет 0.65 эВ (воздух) и 0.45 эВ (вакуум). При низкой температуре τ_e возрастает и $\hbar\omega'_{\text{пл}}$ равны 1.1 и 0.15 эВ соответственно для плоскости $\{a, b\}$ и оси c . На рис. 8 приведены рассчитанные по найденным электронным характеристикам функции электронных энергетических потерь для плоскости $\{a, b\}$ и оси c . Низкочастотные максимумы на кривых связаны с частотой плазменных колебаний. Особенности в области 5.5 эВ свидетельствуют об интенсивных электронных межзонных переходах. В этом районе $\epsilon_1(\omega)$ для плоскости $\{a, b\}$ имеет дополнительные точки, в которых $\epsilon_1=0$.

4. Оцененные величины удельного электрического сопротивления ρ для плоскости $\{a, b\}$ и оси c равны 1.5 и 2.3 мОм·см. При комнатной температуре в вакууме вдоль оси c ρ возрастает до 5.7 мОм·см, при этом плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми $N(E_F)$ падает с 0.52 до 0.3 сост./эВ·ат·спин. Последнее значение согласуется с величиной 0.35, полученной в работе [11].

Список литературы

- [1] Bozovic I., Kirillov D., Kapitulnik A., Char K. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 19. P. 2219—2221.
- [2] Wang X., Nanba T., Ikezawa M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 12. P. L2023—L2025.
- [3] Wang X., Nanba T., Ikezawa M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. L1391—L1393.
- [4] Wrobel J., Wang S., Gygax S. et al. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 4. P. 2368—2370.
- [5] Sulewski P. S., Noh T., McWhirter J. et al. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 4. P. 2357—2360.
- [6] Orenstein J., Thomas G., Rapkine D. et al. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 1. P. 729—732.
- [7] Noh T. W., Sulewski P. E., Sievers A. J. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 16. P. 8866—8869.
- [8] Kamaras K., Porter C. D., Doss M. G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 8. P. 919—922.
- [9] Sageev Grader S., Gallagher P. K., Gyorgy E. M. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 1115—1118.
- [10] Thompson J. G., Hyde B. G., Withers R. L. et al. // Mat. Res. Bull. 1987. V. 22. P. 1715—1719.
- [11] Mattheiss L. F., Hamann D. R. // Sol. St. Comm. 1987. V. 63. N 5. P. 395—399.
- [12] Herman F., Kasowski R. V., Hsu M. Y. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 13. P. 6904—6914.
- [13] Fujiwara T., Hatsugai Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 5. P. L716—L718.
- [14] Massidda S., Yu J., Freeman A. J., Koelling D. D. // Phys. Lett. 1987. V. A122. N 3. P. 198—202.
- [15] Zhao G., Xu Y., Ching W., Wong K. // Phys. Rev. 1987. V. 36. N 13. P. 7203—7206.
- [16] Yingzhang L., Zhupo H., Lenin Z. et al. // Бэйцзин дасюэ сюэбао. Acta Sci. natur. univ. pekinensis. 1987. N 6. P. 124—126.
- [17] Ching W. Y., Xu Y., Zhao G. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 12. P. 1333—1336.
- [18] Головашкин А. И., Шелехов А. Л. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 6. С. 2141—2152.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
6 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
2 августа 1989 г.