

Проявление особенности ван Хова в спектрах комбинационного рассеяния света в высокотемпературных сверхпроводниках

© О.В. Мисочко*, Е.Я. Шерман

Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 22 мая 1997 г.)

Представлены экспериментальные данные, свидетельствующие о наблюдении растянутой ван хововской особенности в спектрах комбинационного рассеяния в высокотемпературных сверхпроводниках. Возможным механизмом рассеяния является возбуждение электрон-дырочных пар с большим импульсом.

Особенность в плотности электронных состояний $\nu(\varepsilon)$ (ε — энергия электрона), расположенная возле уровня Ферми, привлекает значительный интерес как возможная причина высокой температуры перехода T_c и необычных свойств нормального состояния сверхпроводящих купратов [1,2]. Многочисленные экспериментальные данные такие, как термоэдс, аномальный изотопический эффект, теплоемкость, косвенно подтверждают предположение о большой плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Различные модели зонной структуры, в частности, основанные на представлении о магнитном поляроне [3], также показывают наличие такой особенности. Однако только экспериментальные данные, полученные методом фотоэмиссии с угловым разрешением [4], предоставили прямое доказательство существования "растянутой" ван хововской особенности в некоторых точках бриллюэновской зоны, обозначенных ниже \mathbf{k}_{vH} . В окрестности этих точек закон дисперсии носителей сильно анизотропен и может быть записан в форме, описывающей вытянутое вдоль оси y "седло",

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left(\frac{K_x^2}{m} - \frac{K_y^2}{M} \right) - E_0, \quad \mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_{vH}, \quad (1)$$

где $M \gg m$, m порядка массы свободного электрона m_0 , E_0 — расстояние до уровня Ферми ($E_F = 0$) и \mathbf{k} — импульс электрона. (Для простоты мы полагаем $\hbar = 1$). Типичное значение E_0 , полученное методом фотоэмиссии для сверхпроводников дырочного (p)-типа, составляет примерно 25 meV (200 cm^{-1}), т.е. лежит в инфракрасной области спектра. Следовательно, данная особенность может проявляться в инфракрасном поглощении и/или комбинационном рассеянии света, которые обычно используются для исследований возбуждений в этом интервале энергии. Фотоэмиссионный метод имеет хорошее угловое, но сравнительно низкое (около 10 meV) спектральное разрешение, которое по порядку величины совпадает с E_0 . Комбинационное рассеяние света обладает двумя существенными преимуществами по сравнению с методом фотоэмиссии. Во-первых, его спектральное разрешение более чем в 20 раз выше, во-вторых, оптические методы исследуют поверхностный слой кристаллов с толщиной порядка

глубины проникновения света $\delta \sim 1000 \text{ \AA}$, в то время как для фотоэмиссии доступны лишь слои глубиной до 50 \AA .

В этой работе мы анализируем температурные и поляризационные зависимости комбинационного рассеяния света в различных высокотемпературных сверхпроводниках при разных уровнях легирования (концентрациях кислорода). Экспериментальные данные (раздел 2) показывают присутствие в A_{1g} -спектрах рассеяния в сверхпроводящих кристаллах широкой низко-интенсивной линии в области переданных частот Ω примерно 200 cm^{-1} . В то же время эта линия отсутствует в B_{1g} - и B_{2g} -спектрах в сверхпроводящих кристаллах и во всех изученных симметриях рассеяния в несверхпроводящих кристаллах. (Поскольку орторомбические искажения мало влияют на тетрагональную симметрию CuO_2 -слоев, мы описываем рассеяние света в рамках этой симметрии). Мы полагаем, что этот пик (линия) соответствует растянутой ван хововской особенности в электронном спектре. Качественный анализ механизма электронного рассеяния света в окрестности особенности, описываемой уравнением (1), приведен в разделе 2.

1. Экспериментальные результаты

Эксперименты проводились в геометрии рассеяния назад $\bar{z}(\mathbf{e}_s, \mathbf{e}_i)z$, где \mathbf{e}_i, z и \mathbf{e}_s, \bar{z} — поляризации и направления падающего и рассеянного света, соответственно, с использованием стандартного оборудования, включающего в себя многоканальный детектор, охлаждаемый жидким азотом. Для возбуждения электронной подсистемы использовались различные спектральные линии Ar^+ , He-Ne- и He-Cd-лазеров. Мощность лазера поддерживалась ниже 10 W/cm^2 для того, чтобы избежать перегрева исследуемых кристаллов. Спектральное разрешение в каждом эксперименте было выше, чем 3 cm^{-1} . Положение лазерного пятна контролировалось с точностью примерно $10 \mu\text{m}$ с помощью микроскопа. Все спектры были откорректированы на спектральную функцию системы и нормированы на интенсивность падающего излучения. Эксперименты проводились на различных типах кристаллов высокого качества: а) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y 123) с температурами перехода

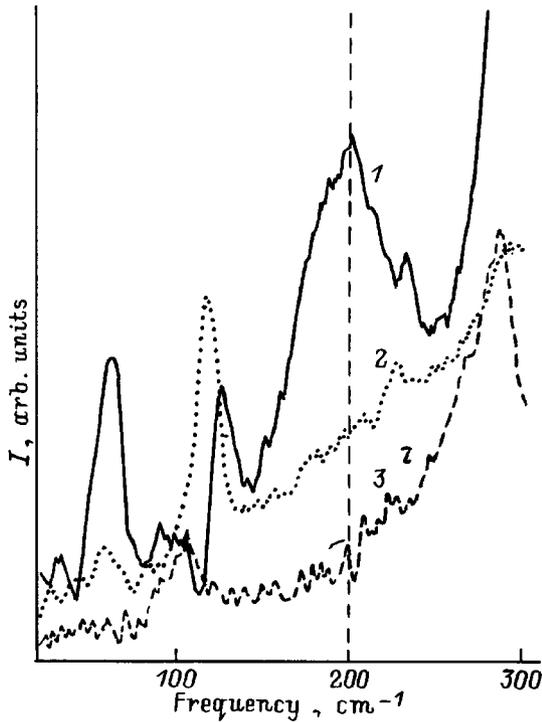


Рис. 1. Поляризационные зависимости комбинационного рассеяния в соединении Bi 2212 ($T_c = 90$ K) при $T = 5$ K: 1 — A_{1g} , 2 — B_{2g} , 3 — B_{1g} .

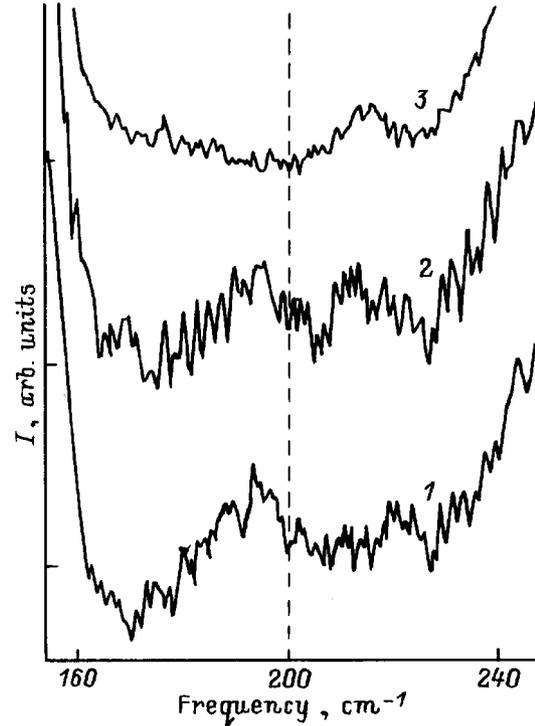


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния кристалла Y 124 ($T_c = 79$ K) в A_{1g} -поляризации при разных температурах. T (K): 1 — 10, 2 — 190, 3 — 295.

$T_c = 92$, $T_c = 57$ K и несверхпроводящем; b) $YBa_2Cu_4O_8$ (Y 124), с $T_c = 79$ K; c) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (Bi 2212), $T_c = 90$ K; d) $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$ (Tl 2201), $T_c = 90$ K. Концентрация кислорода в образцах задавалась путем отжига в кислородной атмосфере. Температура перехода для каждого кристалла определялась с помощью магнитных измерений, а положение кристаллических осей — по дифракции рентгеновских лучей. Как следует из значений T_c , кристаллы Y 124 и Tl 2201 были перелегированы, а образцы Bi 2212 были близки к оптимальному легированию. Перед измерениями образцы очищались в метаноле для удаления поверхностных примесей. Кристаллы на основе висмута перед измерениями скальвались и измерения проводились на сколах.

Спектры комбинационного рассеяния высокотемпературных сверхпроводников содержат большое количество сравнительно узких фоновых линий на фоне интенсивного континуума, обусловленного рассеянием на возбуждениях электронной подсистемы. Ниже T_c континуум деформируется, приводя к широкому пику, интенсивность и положение которого зависят от поляризаций падающего и рассеянного света. В наших экспериментах перераспределение континуума также было обнаружено, но поскольку положение "сверхпроводящего" пика (более 500 cm^{-1} в A_{1g} -геометрии рассеяния) сильно отличается от предполагаемого положения ван хововской сингулярности, мы не будем обсуждать эффекты, связанные с переходом в сверхпроводящее состояние. Для всех купратных сверхпроводников полная структура

фонового спектра хорошо известна. В спектре обычно доминируют диагональные фононы, проявляющие интересные свойства, такие как уменьшение частоты B_{1g} -фонона (340 cm^{-1}) в сверхпроводящем состоянии иттрий-бариевого купрата. Недиагональные фононы были зарегистрированы только в Y 123 кристаллах.

При этом электронный континуум демонстрирует во всех исследованных сверхпроводящих кристаллах одну общую черту, а именно слабый широкий пик, находящийся в области частот около 200 cm^{-1} . То что наличие пика является общим свойством, а его положение близко к энергии ван хововской особенности, полученной фотоэмиссионным методом, мотивировало его подробное изучение.

Начнем с исследованных поляризационных зависимостей интенсивностей пиков. Рис. 1 показывает данные, полученные для Bi 2212-кристаллов в разных поляризациях. Мы видим, что пик наиболее интенсивен в A_{1g} -геометрии рассеяния ($e_I \parallel e_S$) и отсутствует в скрещенных поляризациях, отвечающих B_{1g} ($e_I \parallel x'$, $e_S \parallel y'$), и B_{2g} ($e_I \parallel x$, $e_S \parallel y$) геометриям.

Обратимся к температурной зависимости рассеяния. Для кристаллов на основе иттрия и таллия пик отсутствовал при комнатной температуре, становясь все более заметным при ее понижении и сохраняясь в сверхпроводящем состоянии. Для кристалла Y 124 этот эффект показан на рис. 2. В отличие от этого в Bi 2212-кристаллах пик существует уже при комнатной температуре.

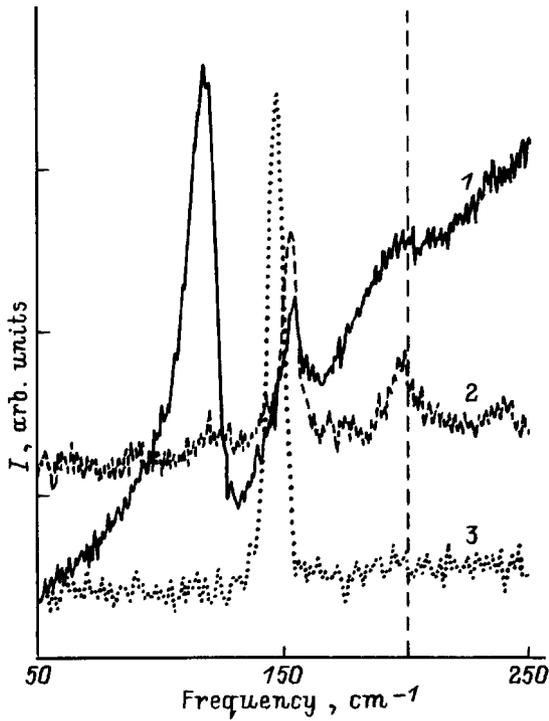


Рис. 3. Сравнение A_{1g} -спектров трех типов кристаллов Y123 при $T = 10$ К. T_c (К): 1 — 92, 2 — 57, 3 — несверхпроводящий кристалл.

Для анализа влияния легирования на положение обнаруженного пика мы сравнили кристаллы Y123 при концентрациях кислорода, приводящих к разным критическим температурам. В кристаллах с $T_c = 92$ К и $T_c = 57$ К положение пика было примерно одинаковым. Если кристалл становился несверхпроводящим из-за малой концентрации кислорода, пик исчезал (рис. 3). Замещения ионов $Sm \rightarrow Y$ и $Nd \rightarrow Y$ показали отсутствие существенной зависимости наблюдаемых эффектов от типа редкоземельного иона.

Суммируя экспериментальные данные, мы можем сказать, что обнаружен широкий, слабый, но существенно превышающий уровень шумов пик с максимумом около 200 cm^{-1} в полностью симметричной A_{1g} -компоненте рассеянного света в сверхпроводящих кристаллах. Положение пика сохраняется в интервале длин волн возбуждающего света от 633 до 442 nm, а сам пик демонстрирует резонансное поведение интенсивности. То что пик возникает в кристаллах Y124, позволяет исключить его "дефектную" природу, поскольку Y124 является устойчивым стехиометрическим соединением. Наблюдение этого пика в кристаллах на основе висмута и таллия подтверждает то, что он обусловлен CuO_2 -плоскостями, являющимися общим структурным элементом всех исследованных кристаллов. Сравнение положения пика с данными фотоэмиссионной спектроскопии в Y123 и Y124 [5] показывает, что он близок к положению ван хововской особенности, в то время как поляризационная и температурная зависимости интенсивности

пиков обусловлены "растянутым" характером спектра. Отметим, что температурная зависимость пика подтверждает его электронный, а не фононный характер, поскольку интенсивность фононных мод в комбинационном рассеянии должна убывать с температурой, следуя Бозе-распределению для фононных чисел заполнения. В то же время ван хововская особенность должна становиться более заметной при $T \leq E_0$, поскольку в этой области она не сглажена температурными эффектами. Фотоэмиссионные измерения для Bi2212 кристаллов [6] также дают близкое значение положения пика, обнаруженного в комбинационном рассеянии, и E_0 . Соответствующие результаты для Tl2201 неизвестны. Однако мы полагаем, что обнаруженный пик имеет там ту же природу, что и в кристаллах на основе иттрия и висмута, поскольку демонстрирует сходные зависимости. На основании этого мы считаем, что обнаруженные во всех кристаллах пики обусловлены "растянутой" ван хововской особенностью.

Поскольку рассеяние света определяется электронными свойствами кристалла, очевидно, что особенность в плотности состояний должна проявляться в рассеянии света. Механизм этого проявления качественно обсуждается в следующем разделе.

2. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные механизмы комбинационного рассеяния света электронными состояниями в окрестности особенности ван Хова.

Вершина (матричный элемент), описывающая взаимодействие электрона с фотонами при данных поляризациях падающего (частота ω_I) и рассеянного (частота ω_S) света, имеет вид [7]

$$\gamma(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{e}_I \mathbf{e}_S + \frac{1}{m_0} \sum_{j,f} \left[\frac{\langle j | \hat{\mathbf{p}}_{eS} | f \rangle \langle j | \hat{\mathbf{p}}_{eI} | f \rangle}{\varepsilon_f(\mathbf{k}) - \varepsilon_j(\mathbf{k}) + \omega_I} + \frac{\langle j | \hat{\mathbf{p}}_{eI} | f \rangle \langle f | \hat{\mathbf{p}}_{eS} | j \rangle}{\varepsilon_j(\mathbf{k}) - \varepsilon_f(\mathbf{k}) - \omega_S} \right]. \quad (2)$$

В уравнении (2) $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор импульса, а суммирование идет по всем разрешенным переходам между зонными электронными состояниями $|j\rangle$ и $|f\rangle$ с энергиями $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ и $\varepsilon_f(\mathbf{k})$ соответственно. Межзонные матричные элементы импульса существенно зависят от \mathbf{k} , возможно, обращаясь в ноль в точках и/или на линиях высокой симметрии в зоне Бриллюэна [8]. Движение носителей тока приводит к флуктуациям $\gamma(\mathbf{k}, \omega)$, вызывая упругое и неупругое рассеяние света. Иначе говоря, в процессе рассеяния происходит передача энергии от света в возбуждения электронной подсистемы, связанные с различными типами движений носителей.

Обычно предполагается, что в спектрах рассеяния света проявляются только предельно длинноволновые возбуждения с импульсами $q_\delta \sim 1/\delta$. Однако в окрестности ван хововской особенности Ферми-скорость $v_F \sim \sqrt{E_0/m_0} \sim 5 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$ настолько мала, что

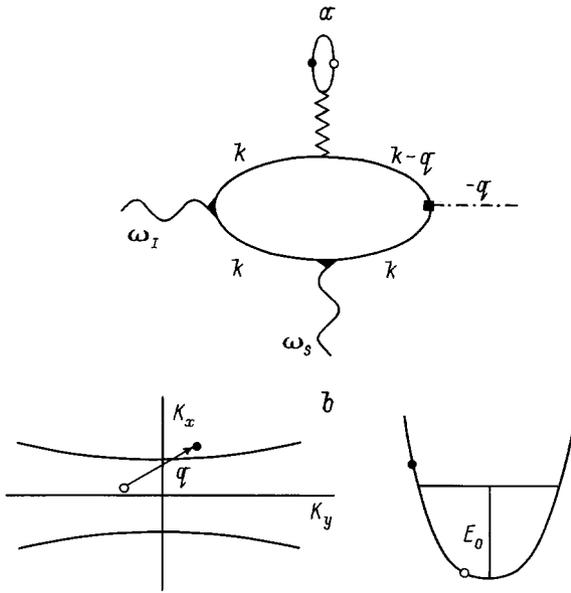


Рис. 4. а) "Фононный" процесс, описывающий комбинационное рассеяние с конечной передачей импульса. Сплошная линия описывает электрон, волнистая — фотон, штрихпунктирная — фотон. Ломаная линия соответствует взаимодействию между электронами, \mathbf{k} — импульс фотоэлектрона. б) Возбуждение, появляющееся в результате процесса рассеяния.

переданная частота, оцененная для чистого металла как $\Omega \sim v_F q \delta$, не превышает 10 cm^{-1} . Для изотропного трехмерного металла с примесями конечное $q \delta$ может объяснить картину рассеяния только в интервале энергий до 10 meV [9]. Для рассмотрения рассеяния в более широкой области частот необходимо привлечь различные механизмы релаксации импульса, которые могут проявляться двумя взаимозависящими способами [10–12]. Во-первых, релаксация импульса приводит к конечному затуханию возбуждений с предельно малым $q \sim 1/\delta$ [10,11], т.е. к их конечной спектральной плотности в интервале частот шириной порядка $1/\tau_r$, где τ_r — характерное время релаксации. Это затухание приводит к максимуму интенсивности при $\Omega \sim \tau_r^{-1}$. Во-вторых, конечное значение τ_r разрешает проявление в комбинационном рассеянии элементарных возбуждений с большим ($q \gg q \delta$) импульсом.

Разумно предположить, что время τ_r удовлетворяет неравенству $\tau_r \leq E_0^{-1}$, т.е. $\tau_r \leq 3 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Соответствующая длина свободного пробега $l = v_F \tau_r \sim 15 \text{ \AA}$ и возможная передача импульса в электронную подсистему в силу неопределенности \mathbf{k} оценивается как $q_l \sim 1/l \gg q \delta$ и определяется длиной свободного пробега, а не глубиной проникновения света. Этот механизм разрешает рассеяние в интервале частот порядка $v_F q_l$, что может быть больше, чем E_0 . Рассмотрим этот механизм, соответствующий возбуждениям с конечным импульсом и во многом аналогичный рассеянию света в окрестности ван Хововской особенности в фононном спектре [13], подробнее. Фейнмановская диаграмма, описывающая процесс ком-

бинационного рассеяния света, приведена на рис. 4, а, соответствующее возбуждение — на рис. 4, б. Электрон, возбужденный светом (фотоэлектрон), рождает вследствие взаимодействия со всеми другими носителями электронно-дырочную пару с импульсом \mathbf{q} . Поскольку импульс падающего и рассеянного фотонов предельно мал из-за большой длины волны света $\lambda \sim \delta \sim 1000 \text{ \AA}$, для его сохранения кристаллу должен быть передан импульс $-q$ в результате, например, возбуждения фотона и/или рассеяния на примесях (рис. 4, а показывает "фононный" процесс). Следовательно, данный механизм определяется как взаимодействием между электронами, которое играет важную роль во всех высокотемпературных сверхпроводниках, так и скоростью релаксации импульса. Соответствующая интенсивность $I(\Omega)$ пропорциональна $V^2 \tau_r^{-1}$, где V — матричный элемент взаимодействия носителей, и $\tau_r = \min(\tau_{\text{imp}}, \tau_{e-p})$, где τ_{e-p} и τ_{imp} — времена релаксации, обусловленные электрон-фононным взаимодействием и примесным рассеянием, соответственно. Интенсивность рассеяния на частоте Ω в этом процессе может быть оценена в пренебрежении температурными эффектами как

$$I(\Omega) \sim |R|^2 \int_{-E_0}^0 \nu(\varepsilon) \nu(\varepsilon + \Omega) d\varepsilon, \quad (3)$$

где R — матричный элемент процесса такой, что $|R|^2 \sim V^2 \tau_r^{-1}$, $\varepsilon < 0$ (занятые состояния), $\varepsilon + \Omega > 0$ (свободные состояния). При $\Omega \ll E_0$ малый фазовый объем возможных возбуждений приводит к малой интенсивности рассеяния. При $\Omega \gg E_0$ плотность состояний убывает, приводя к уменьшению интенсивности рассеяния. Из этого простого рассмотрения следует, что интенсивность должна иметь максимум при переданной частоте Ω , определяемой E_0 . То обстоятельство, что $\varepsilon(\mathbf{k})$ в (1) зависит только от K_x и почти не зависит от K_y в силу растянутости особенности ван Хова, увеличивает вероятность рассеяния, поскольку вклад в его интенсивность на данной частоте Ω дают возбуждения, занимающие сравнительно большой объем в импульсном пространстве в окрестности поверхности Ферми.

Заметим, что возбуждение пар с конечным импульсом означает, что в процессе комбинационного рассеяния света носители перераспределяются в \mathbf{k} -пространстве электронной подсистемы (рис. 4, б). Зависимость матричного элемента взаимодействия электронов с фотонами $\gamma(\mathbf{k}, \omega)$ в уравнении (2) от импульса электрона приводит к изменению поляризуемости кристалла при перераспределении частиц и, следовательно, к рассеянию света.

Количественное исследование положения пика и его формы, обусловленное деталями электронного спектра, будет рассмотрено отдельно на основе представлений о формировании магнитного полярона в CuO_2 -плоскостях.

Мы благодарны А.Абросимову, Г.Емельченко и М.Кулакову за предоставленные для исследований кристаллы.

Список литературы

- [1] R.S. Markiewicz. *Int. J. Mod. Phys.* **B5**, 2037 (1991).
- [2] C.C. Tsuei, C.C. Chi, D.M. News, P.C. Pattnaik, M. Däumling. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2134 (1992); D.M. News, C.C. Tsuei, R.P. Hueberer, P.J.M. van Bertum, P.C. Pattnaik, C.C. Chi. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1695 (1994).
- [3] А.Ф. Барабанов, В.М. Березовский, Э. Жасинас, Л.А. Максимов. *ЖЭТФ* **110**, 1480 (1996).
- [4] Z.-X. Shen. *Science* **267**, 343 (1995).
- [5] A.A. Abrikosov et al. *Physica* **C214**, 73 (1993); K. Gofron, J.C. Campusano, A.A. Abrikosov, M. Lindroos, A. Bansil, H. Ding, D. Koelling, B. Dabrowski. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3302 (1994).
- [6] D.S. Dessan, Z.-H. Shen, D.M. King, D.S. Marshall, L.W. Lombardo, P.H. Dickinson, A.G. Loeser, J. Di Carlo, C.-H. Park, A. Kapitulnik, W.E. Spicer. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2781 (1993).
- [7] А.А. Абрикосов, В.М. Генкин. *ЖЭТФ* **65**, 842 (1973).
- [8] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Наука, М. (1972).
- [9] Л.А. Фальковский. *ЖЭТФ* **95**, 1146 (1989).
- [10] A. Zawadowski, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B42**, 10732 (1990).
- [11] Б.Х. Байрамов, В.А. Войтенко, И.П. Ипагова. *УФН* **163**, 67 (1993).
- [12] O. Misochko, E.Ya. Sherman. *Physica* **C222**, 219 (1994).
- [13] Е.Н. Долгов, Е.Я. Шерман. *ФТТ* **35**, 5, 1218 (1993).