

©1995

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CuO , ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

*Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижеевский,
В.Л. Арбузов, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов*

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
Поступила в Редакцию 22 июня 1994 г.

Исследовано влияние облучения электронами с энергией 5 MeV на спектры поглощения монокристалла CuO в среднем ИК диапазоне. После облучения электронами образцов, вырезанных в плоскости bc и ac , в поляризованном свете обнаружены «красное» смещение широкой асимметричной полосы поглощения E_1 , приписываемой полярону, и появление на ее низкоэнергетической стороне узкой полосы E_2 . Максимальная анизотропия поглощения наблюдается в плоскости ac относительно направления $[101]$, для $E \parallel [101]$ энергия полосы E_1 до облучения составляла 0.215 eV, после — 0.192 eV, энергия E_2 — 0.163 eV. Результаты объясняются изменением параметров малого полярона при образовании радиационных дефектов.

Облучение быстрыми электронами и нейтронами приводит к локализации носителей заряда в купратных ВТСП [1]. В антиферромагнитном полупроводнике CuO — первооснове купратных ВТСП — носители заряда изначально локализованы, о чем, в частности, свидетельствуют спектры поглощения в среднем инфракрасном диапазоне [2]. Целью настоящей работы является изучение влияния облучения электронами на оптические свойства CuO .

Монокристаллы CuO были выращены из раствора в расплаве и вырезались в виде пластинок с плоскостями ac , bc и (110) . Типичные параметры моноклинной решетки CuO следующие: $a = 0.470 \text{ nm}$, $b = 0.342 \text{ nm}$, $c = 0.512 \text{ nm}$, угол между осями a и c $\beta = 99.5^\circ$. Размеры образцов составляли $2 \times 2 \times 0.15 \text{ mm}$.

Облучение образцов проводилось при температуре 250 K на ускорителе электронов с энергией 5 eV в четыре приема, флюенс последовательно возрастал: $2 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17}$, $2 \cdot 10^{18}$, $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

Спектры поглощения монокристаллов CuO в области энергии фотонов 0.1–1.0 eV в температурном диапазоне 80–293 K (выше и ниже температуры Нееля, $T_N = 230 \text{ K}$) измерялись на модернизированном и автоматизированном спектрометре ИКС-21.

В ИК спектрах поглощения необлученных монокристаллов CuO в неполяризованном свете наблюдались две полосы: широкая полоса в области 0.22 eV и узкая при 0.11 eV, — которые удовлетворительно описывались моделью коррелированных малых поляронов [3]. При падении линейно поляризованного света на плоскости ac и bc кристалла

CuO энергии и интенсивности указанных двух пиков были различны в зависимости от ориентации вектора \mathbf{E} света и кристаллографических осей, т.е. наблюдалась значительная анизотропия поглощения [4].

При исследовании в неполяризованном свете в спектре поглощения облученных монокристаллов CuO новых линий обнаружено не было [5]. Изменения спектра оказались незначительными. При увеличении флюенса обнаружен рост коэффициента поглощения на границах спектрального интервала: при приближении к краю фундаментального поглощения и к области фононных колебаний, что, по-видимому, указывает на разупорядочение кристаллической решетки при введении радиационных дефектов, а в области полосы при 0.22 eV наблюдался лишь слабый рост (на 10–15%).

Электросопротивление ρ монокристаллов CuO при максимальном флюенсе увеличивалось в 40–100 раз в зависимости от образца и направления измерений [5]. Наблюдалась логарифмическая зависимость ρ от флюенса более слабая, чем для соединений типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Энергия активации электропроводности при увеличении флюенса росла монотонно от 0.13–0.17 eV до 0.36–0.38 eV. При облучении менялась анизотропия ρ , причем увеличение ρ_c опережало рост ρ по другим осям.

В настоящей работе исследуется влияние облучения электронами на поглощение поляризованного света, падающего на плоскости ac , bc и (110) монокристаллов CuO. Исследование анизотропии поглощения света позволяет определить преимущественное расположение радиационных дефектов. Из-за малых размеров образцов измерения были проведены лишь в области широкой полосы поглощения (~ 0.2 eV).

При падении света на плоскость (110) при $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ коэффициент поглощения при I и II флюенсах ($2 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) увеличивается почти в 1.5 раза во всем исследованном диапазоне, а затем при III и IV флюенсах ($2 \cdot 10^{18}$, $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) уменьшается, оставаясь выше спектра до облучения.

При падении света на плоскость bc (рис. 1), как при поляризации $\mathbf{E} \parallel b$, так и при $\mathbf{E} \perp b$ после набора IV флюенса обнаружено существенное «красное» смещение широкой полосы относительно необлученного кристалла. На эту полосу как для необлученного образца, так и для облученного накладываются фононные повторения с энергией $E = 0.020 \pm 0.005 \text{ eV}$, соответствующей фононной моде 160 cm^{-1} (0.020 eV), наблюдавшейся в фононных ИК спектрах CuO [6]. На низкоэнергетической стороне широкой полосы поглощения после облучения появляется пик, энергия которого составляет $0.155 \pm 0.002 \text{ eV}$ при $\mathbf{E} \parallel b$. При охлаждении до 80 K интенсивность этого пика растет при обеих поляризациях $\mathbf{E} \parallel b$ и $\mathbf{E} \perp b$. Следует отметить, что для различных измерений при $\mathbf{E} \parallel b$ и $T = 80 \text{ K}$ при неизменности положения полос интенсивность фононных повторений была различна при охлаждении образца без магнитного поля и в поле, перпендикулярном плоскости bc . Представленная на рис. 1 кривая 2' получена при охлаждении кристалла в магнитном поле $\sim 1 \text{ T}$.

Как до, так и после облучения при падении света на плоскость ac наибольшая анизотропия поглощения наблюдается относительно оси $[\bar{1}01]$, лежащей под углом 30° к оси c (рис. 2). Для поляризации света $\mathbf{E} \parallel [\bar{1}01]$ наблюдается максимальное поглощение, а для $\mathbf{E} \perp [\bar{1}01]$ —

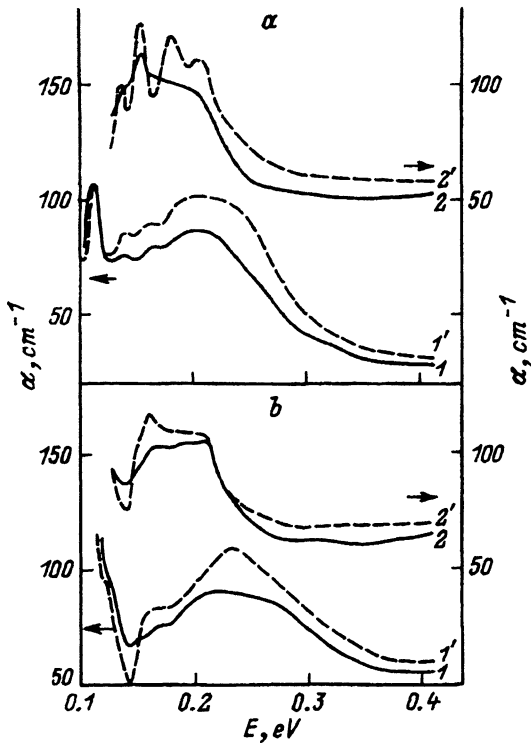


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла CuO при падении света на плоскость ac для двух направлений поляризации до облучения электронами (1, 1') и после (2, 2') при температурах 293 (1, 2) и 80 К (1', 2').

$a - E \parallel b, b - E \perp b.$

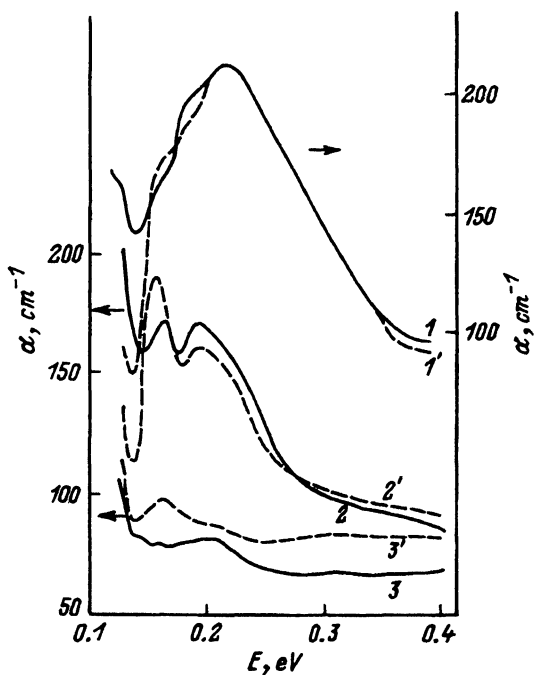


Рис. 2. Спектры поглощения монокристалла CuO при падении света на плоскость ac до облучения электронами при $E \parallel [\bar{1}01]$ (1, 1') и после облучения при $E \parallel [\bar{1}01]$ (2, 2') и $E \perp [\bar{1}01]$ (3, 3') при температурах 293 (1, 2, 3) и 80 К (1', 2', 3').

минимальное. Дисперсия поглощения при $E \perp [\bar{1}01]$ до облучения слабая и на рис. 2 не показана. Так же, как в случае падения света на плоскость bc , широкая полоса после облучения испытывает «красное» смещение на $\sim 0.023 \text{ eV}$, на низкоэнергетической стороне появляется хорошо разрешенная полоса при $0.163 \pm 0.002 \text{ eV}$. Во всех случаях форма широкой полосы асимметрична с затянутой высокоэнергетической частью. Охлаждение до 80 K приводит к двум основным результатам: углублению минимума при $0.140 \pm 0.002 \text{ eV}$ и росту интенсивности дополнительного пика на низкоэнергетической стороне широкой полосы. Температурная зависимость интенсивности обеих особенностей имеет излом $\sim 200 \text{ K}$.

Обсуждение результатов

Интерпретация изменений в спектрах поглощения монокристаллов CuO после облучения быстрыми электронами затруднена из-за сложного вида спектров до облучения и из-за того, что применены других дополнительных методов (фотопроводимости, фото-Холла, ЭПР) невозможно из-за низкой подвижности носителей заряда (менее $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) и отсутствия сигнала ЭПР до и после облучения.

Воздействие электронного облучения на спектры поглощения CuO сводится к двум основным эффектам: 1) к «красному» смещению широкой полосы в среднем инфракрасном диапазоне и 2) к появлению на ее низкоэнергетической стороне узкой полосы. Наблюдаемые эффекты сильно анизотропны.

Рассмотрим первый эффект. Дискуссия о природе полосы поглощения (световой проводимости) ВТСП в среднем ИК диапазоне, начатая в первых работах по ВТСП, продолжается и по настоящее время. Обнаружение аналогичной полосы в CuO , результаты комплексного исследования оптических и кинетических свойств [2], удовлетворительное описание спектров световой проводимости CuO моделью поляронов малого радиуса [3], характерная для поляронов асимметричная форма полосы световой проводимости с затянутой высокоэнергетической частью и модулированной фононами интенсивностью [7] позволили сделать вывод о том, что эта полоса обусловлена поляронами. Энергия этой полосы связана с энергией активации подвижности E_u соотношением $\hbar\omega_{\text{max}} = 2E_u$. Энергия связи малого полярона $E_p = 2E_u$.

Полагая, что широкая полоса при $\sim 0.22 \text{ eV}$ связана с малыми поляронами, смещение ее в «красную» сторону после облучения можно объяснить уменьшением энергии активации подвижности полярона за счет локального изменения фононного спектра при образовании радиационных дефектов. Однако измерения электрических свойств CuO после облучения [5] свидетельствуют об увеличении энергии активации электропроводности. Такое противоречие может быть разрешено, если предположить, что в исходном дырочном CuO при облучении образуются дефекты донорного типа, компенсирующие акцепторные центры, имеющиеся в CuO . Хотя отсутствуют данные непосредственных измерений ИК фононных спектров облученных кристаллов CuO , предположение о локальных изменениях фононного спектра после облучения является вполне вероятным. Известно, что облучение фотонами сравнительно невысокой мощности ($\sim 50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) в экспериментах по фотоиндуцированному поглощению света в купратных

ВТСП из-за сильного электрон-фононного взаимодействия приводит к возникновению структурных нарушений около фотоносителей и появлению в ИК фононных спектрах ранее запрещенных фононных мод, разрешенных только в рамановских спектрах [8].

Второй результат взаимодействия облучения — появление узкой полосы при $\sim 0.16\text{eV}$, по-видимому связанной с вышеупомянутым дефектом донорного типа. Известно [9], что простейшим типом дефекта, первоначально возникающим в кристалле при облучении его электронами высоких энергий, является дефект Френкеля — вакансия и атом, смещенный в междоузлие. В случае CuO для объяснения отрицательного знака заряженного дефекта следует предположить, что таким атомом может быть не только атом кислорода, но и атом меди, или что образуется более сложный дефектный комплекс (на возможность смещения катионов в некоторых оксидах (MgO , ZnO) указывалось в [10]). Распределение комплексов в кристалле анизотропно. Наиболее четко полоса наблюдается при поляризации $\mathbf{E} \parallel [\bar{1}01]$ в плоскости ac и при $\mathbf{E} \parallel b$ в плоскости bc . Отсюда следует, что преимущественно смещение атомов (кислорода и меди), лежащих в цепочках вдоль $[\bar{1}01]$, происходит вдоль оси b кристалла. Некоторое увеличение параметра b и объема ячейки отмечается в рентгеновских данных. Однако данное объяснение дополнительной полосы не может быть единственным, поскольку в спектрах необлученного кристалла на месте указанной полосы имеется плечо, которое может быть приписано как фононным повторениям, так и частично запрещенному переходу в электронно-колебательном спектре CuO . Последний может разрешаться при понижении локальной симметрии в результате образования радиационных дефектов.

Увеличение интенсивности полосы при $\sim 0.16\text{eV}$ при охлаждении кристалла с изломом в температурной зависимости при $\sim 200\text{K}$ связано с влиянием магнитного упорядочения на локальное состояние. Цепочки с антиферромагнитной связью лежат в направлении $[\bar{1}01]$, спины в антиферромагнитном состоянии направлены вдоль оси b . Нестабильность интенсивности в области фононных повторений при $\mathbf{E} \parallel b$ в плоскости bc , по-видимому, обусловлена влиянием магнитных нестабильностей, отмеченных и в [11].

Таким образом, в CuO оптическими методами обнаружена сильная анизотропия распределения радиационных дефектов. Дефекты приводят к изменению параметров полярона (уменьшают энергию активации подвижности и энергию связи) и дают в спектре поглощения полосу при энергии $\sim 0.16\text{eV}$.

Работа выполнена по проекту ВТСП № 93022 «Тенорит».

Список литературы

- [1] Effect of strong disordering in HTSC: Proc. Int. Workshop. USSR, Zarechny, 1990.
- [2] Самохвалов А.А., Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Груверман В.А., Гижевский Б.А., Чеботаев Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 8. С. 456–459.
- [3] Самохвалов А.А., Виглин Н.А., Гижевский Б.А., Лошкарева Н.Н., Осипов В.В., Солин Н.И., Сухоруков Ю.П. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 951–961.
- [4] Москвин А.С., Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Сидоров М.А., Самохвалов А.А. // ЖЭТФ. 1994. Т. 104. № 4. С. 967–993.
- [5] Гижевский Б.А., Арбузов В.Л., Самохвалов А.А., Наумов С.В., Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 7. С. 1–5.

- [6] Wachter P., Degiorgi L. // *Solid State Commun.* 1988. V. 66. P. 211-212.
- [7] Alexandrov A.S., Kabanov V.V., Ray D.K. // *Physica C.* In press.
- [8] Kim Y.H., Heeger A.J., Acedo L., Stucky G., Wudl F. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 13. P. 7252-7255.
- [9] Вавилов В.С., Ухин Н.А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат, 1969. 312 с.
- [10] Stoneham A.M., Smith L.W. // *J. Phys.: Condens. Mater.* 1991. V. 3. P. 225-278.
- [11] Marabelli F., Parraishini G.B., Wachter P. // *Solid State Commun.* 1993. V. 86. N 3. P. 131-135.