

УДК 535.342.2;535.548

©1995

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{La}_2\text{CuO}_4$

*А.В.Баженов, А.В.Горбунов, К.Б.Резчиков*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область  
(Поступила в Редакцию 15 июля 1994 г.)

Измерен спектр фотоиндуцированных оптических фононов в диэлектрическом монокристалле  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  методом дифференциального отражения света. Установлено, что фотоиндуцированные фононы идентичны особенностям, появляющимся в ИК спектре кристалла при его легировании кислородом, а также некоторым фононам стехиометрического кристалла. Фотоиндуцированные фононы обсуждаются в рамках модели локальных фононов, связанных с автолокализованными дырками. Обнаружено эффективное взаимодействие дырки с фононами симметрии  $A_g, B_{2g}, B_{3g}$ , а также с дипольно-активными модами симметрии  $B_{3u}$ .

Исследования спектров фотоиндуцированного поглощения (ФП) в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (123),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  (2212),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (214),  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  позволили получить важную информацию о свойствах носителей тока в полупроводниковых фазах купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1-6]. Установлено, что дырка, внесенная в кристалл путем легирования либо фотоинжекцией, автолокализуется, образуя новые состояния в запрещенной зоне кристалла. При этом в легированных полупроводниках искаженная автолокализованная носителем область кристалла обладает свойствами металлической фазы. Об этом свидетельствует появление в спектрах ФП (123) и (2212) новых фононных линий, спектральные положения которых близки к частотам активных в спектрах комбинационного рассеяния (КР) полносимметричных мод  $A_g$ , характерных для металлической фазы ВТСП [2,4].

Однако в случае (214) соответствия между спектрами ФП и КР (поляризации  $(zz)$ ) не наблюдалось [4]. Причина такой особенности (214) была непонятна. Мы исследовали спектры фотоиндуцированного отражения света в нелегированных монокристаллах (214) с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, а также изменение спектров обычного ИК-отражения при кислородном допировании. Оказалось, что фотоиндуцированные колебания моды идентичны фононам, появляющимся в ИК-спектре кристалла в поляризации  $E \perp C$  при легировании его кислородом. Некоторые из этих фононов являются избыточными по отношению к полному набору дипольно-активных нормальных мод (214). Сравнение ИК-спектров со спектрами КР, измеренными

в поляризациях ( $zz$ ) и ( $x, x$ ) [7], показало, что автолокализованные дырки эффективно взаимодействуют не только с модами симметрии  $A_g$ , но и с некоторыми фононами симметрии  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ , а именно с теми из них, которые включают колебания ионов кислорода, существенно меняющие расстояния Cu-O в купратной плоскости кристалла. Кроме того, обнаружено взаимодействие фотоинжектированной дырки с фононами симметрии  $B_{3u}$ , которые появляются в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна (214) при переходе из тетрагональной в орторомбическую фазу.

## 1. Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ , способ выращивания которых и приготовление образцов с различным содержанием кислорода описаны в [8]. Выращенные кристаллы имели температуру Нееля  $T_N = 250$  К. Состав, близкий к стехиометрическому ( $x \cong 0$ ,  $T_N = 318$  К), получался отжигом кристаллов при  $60^\circ\text{C}$  в вакууме  $p = 1$  Па в течение  $4\div 6$  часов.

В случае традиционного метода ФП измеряется спектр пропускания порошкообразных образцов [1-4] либо тонких пленок [5]. При изучении фотоиндуцированных процессов в объемных монокристаллах этот способ практически трудно осуществить. Поэтому в данной работе использован метод фотоиндуцированного отражения (ФО), предложенный в [6,9]. Спектры ФО измерялись с помощью фурье-спектрометра в геометрии, близкой к нормальному падению тестирующего отражение света на поверхность кристалла (отклонение  $\cong 10^\circ$ ). Возбуждающий ФО свет He-Cd-лазера ( $\hbar\omega = 2.8$  eV) падал нормально на поверхность образца.

Исследовались спектры отражения в поляризации  $E \perp C$ , волновой вектор света  $q \parallel C$  ( $C$  — нормаль к купратным плоскостям). Измерялось отношение спектров отражения  $R_1(\nu)/R(\nu)$  ( $R_1(\nu)$  — спектр при освещении кристалла непрерывным лазером,  $R(\nu)$  — спектр без лазерного возбуждения). Отсюда получался спектр ФО:  $\Delta R/R = [R_1(\nu) - R(\nu)]/R(\nu)$ . Для увеличения соотношения сигнал/шум и уменьшения влияния медленного дрейфа аппаратуры на результаты измерений использовалось многократное попеременное накопление спектров  $R_1(\nu)$  и  $R(\nu)$  в течение  $1\div 2$  часов. Для этого свет лазера периодически выключался механическим прерывателем, управляемым компьютером фурье-спектрометра. В диэлектрических монокристаллах  $R(\nu)$  принимает значения, близкие к нулевым, практически около каждой фоновой линии. Для устранения расходимости в этих точках спектры  $\Delta R/R$  умножались на спектры  $R(\nu)$ , измеренные традиционным методом. Таким образом, в данной работе мы будем называть спектром ФО именно  $\Delta R(\nu)$  в отличие от  $\Delta R/R$ , исследовавшегося в [6,9].

Изучался спектральный диапазон  $350\div 900\text{ cm}^{-1}$  ( $43\div 112\text{ meV}$ ) при  $T = 5$  К с разрешением  $2\text{ cm}^{-1}$ . Образцы укреплялись на холодном пальце в вакуумной полости проточного гелиевого криостата. В этих условиях важно исключить тривиальные эффекты, связанные с нагревом кристалла лазерным излучением. В нашем случае тепловые эффекты были практически полностью устранены путем приклеивания

образца к пальцу криостата серебряной пастой. Плотность мощности лазерного возбуждения не превышала  $0.3 \text{ W/cm}^2$ . При измерении спектров отражения в качестве детектора использовался DTGS с входным окном из КВт. Аналогичное окно было установлено в криостате, поэтому нижняя граница исследовавшегося спектрального диапазона составляла  $350 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. *Фотоинжекция и кислородное легирование.* Мы будем пользоваться терминологией, выработанной в результате исследований ФП, чтобы не возникло путаницы при анализе результатов исследований, полученных методами ФО и ФП. Уменьшение коэффициента отражения  $R(\nu)$  в резонансном переходе мы будем называть «просветлением», имея в виду уменьшение силы осциллятора  $S$  в результате фотоинжекции носителей в кристалл; увеличение  $R(\nu)$ , соответствующее росту  $S$ , — «поглощением».

На рис. 1, *a* показан спектр ФО монокристалла (214), близкого к стехиометрическому ( $T_N = 318 \text{ K}$ ), измеренный в поляризации  $E \perp C$  при  $T = 5 \text{ K}$ . Продолжение сплошной кривой ФО пунктиром около  $400 \text{ cm}^{-1}$  связано с тем, что здесь, на краю использовавшегося измерительного диапазона, велика неопределенность абсолютной величины сигнала. На рис. 1, *b* сплошной кривой показан спектр отражения этого кристалла. В диапазоне от  $300$  до  $800 \text{ cm}^{-1}$  в нем имеются две интенсивные линии с частотами поперечных мод  $\nu_{TO} = 687$  и  $364 \text{ cm}^{-1}$ , определяемые соответственно валентными и деформационными колебаниями кислорода купратной плоскости, и мода  $\nu_{TO} = 400 \text{ cm}^{-1}$ , проявляющаяся как минимум на фоне линии  $364 \text{ cm}^{-1}$  [10]. В спектре ФО линии  $687$  и  $364 \text{ cm}^{-1}$  просветляются и появляются линии поглощения  $400$ ,  $460$ ,  $508$ ,  $580$  и  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Аналогичная им структура возникает и при легировании кристалла кислородом ( $T_N = 250 \text{ K}$ ) (штриховая линия на

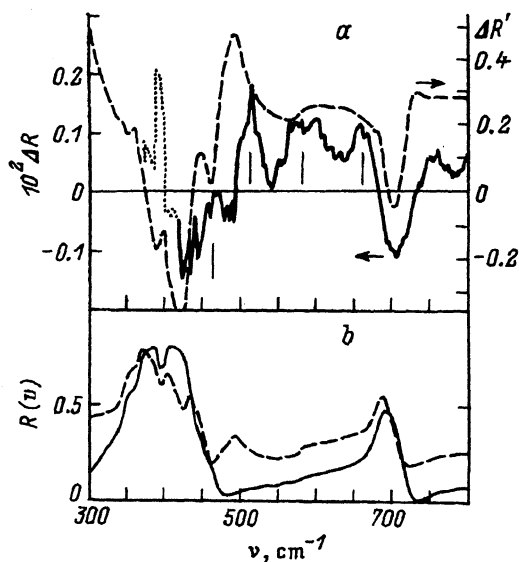


Рис. 1.

*a* — Изменение спектра отражения света в близком к стехиометрическому монокристалле  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $T_N = 318 \text{ K}$ ) при возбуждении неравновесных носителей непрерывным He-Cd-лазером ( $\hbar\omega = 2.8 \text{ eV}$ , плотность мощности  $0.2 \text{ W/cm}^2$ )  $\Delta R$  (сплошная кривая — спектр сглажен) и при кислородном легировании  $\Delta R'$  (штриховая кривая — разность спектров рис. 1, *b*).

*b* — Спектры отражения монокристаллического  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ : сплошная кривая — состав, близкий к стехиометрическому ( $T_N = 318 \text{ K}$ ), штриховая кривая — образец, легированный кислородом ( $T_N = 250 \text{ K}$ ). Поляризация  $E \perp C$ ,  $T = 5 \text{ K}$ .

рис. 1, б). Разность спектров отражения кристаллов с  $T_N = 250$  и  $318$  К (штриховая линия на рис. 1, а) имеет те же особенности, что и спектр ФО, отличаясь только примерно в 100 раз большей абсолютной величиной и длинноволновым смещением линий  $508$  и  $460 \text{ см}^{-1}$  на  $13$  и  $30 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Избыточный кислород является в (214) примесью  $p$ -типа, т.е. образует дефект кристаллической решетки и поставляет дырку в купратную плоскость. Появление одинаковых особенностей в ИК спектре кристалла при фотоинжекции и легировании свидетельствует о том, что именно дырки играют определяющую роль в изменении спектра кристалла при фотоинжекции электронов и дырок. Ранее вывод о единой природе изменений в спектре кристалла при легировании и фотоинжекции был сделан на основании исследования полосы электронного поглощения  $0.1 \div 0.6 \text{ eV}$  [6,9,11]. Подобие спектра фотоиндуцированных фононов изменениям в обычном ИК-спектре при легировании кристалла кислородом является дополнительным независимым аргументом в пользу такого вывода. Следует отметить, что в [11] говорилось о соответствии фотоиндуцированных ИК-активных мод дипольно-активным фононам, появляющимся при легировании кристалла. Однако на самом деле наблюдалось соответствие фотоиндуцированных мод полностью симметричным фононам, активным в спектрах КР легированных кристаллов, причем только в (2212) и (123). Что же касается (214), то для него в аналогичных исследованиях [4] такого соответствия обнаружено не было. До недавнего времени вопрос об идентичности фотоиндуцированных фононов каким-либо модам, проявляющимся в обычных ИК-спектрах (214), оставался открытым.

2. *Фотоинжекция и фононные моды стехиометричного (214).* На рис. 2, б показан полный спектр дипольно-активных оптических фононов (однофононный спектр отражения) кристалла с  $T_N = 318$  К ( $E \perp C$ ) и спектр поглощения, рассчитанный с помощью преобразо-

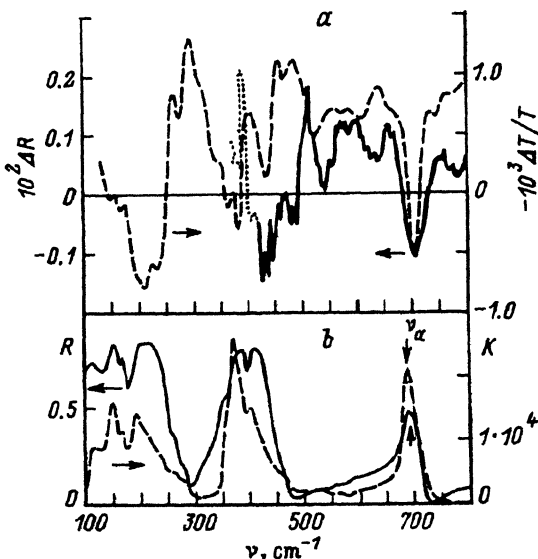


Рис. 2.

а — Спектр фотоиндуцированного отражения света  $\Delta R(\nu)$  в монокристалле  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с  $T_N = 318$  К: штриховая линия — спектр фотоиндуцированного пропускания  $-\Delta T/T$  из работы [3].

б — Спектр отражения  $R(\nu)$  монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $T_N = 318$  К) в поляризации  $E \perp C$  при  $T = 5$  К: пунктир — спектр поглощения  $K(\nu)$  ( $\text{см}^{-1}$ ), рассчитанный из  $R(\nu)$  с помощью преобразований Крамерса-Кронига.

ваний Крамерса-Кронига из отражения, измеренного до  $5000 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 2,а вместе с ФО показан спектр ФП (штриховая кривая), измеренный на порошкообразных образцах в [3,4]. Основные особенности фотоиндуцированных спектров, полученных этими двумя методами, идентичны. Наряду с просветлением мод  $\nu_{TO} = 687$  и  $364 \text{ см}^{-1}$  в спектре ФП, измеренном в более широком диапазоне, чем ФО, было обнаружено просветление моды  $\nu_{TO} = 187 \text{ см}^{-1}$ , которая вместе с  $\nu_{TO} = 167 \text{ см}^{-1}$  приписывалась в [10] деформационным колебаниям мостикового кислорода. Таким образом, взаимодействие фотоинжектированной дырки с основными, наиболее интенсивными модами симметрии  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  выражается в уменьшении их сил осцилляторов. Заметим, что просветление демонстрируют моды, в энергию которых вносят доминирующий вклад ионы кислорода.

Совместные исследования  $DC$ -проводимости, спектров отражения [8,10] и ФО [6] легированных кислородом монокристаллов (214) показали, что дырка, появляющаяся в кристалле в результате легирования либо фотоинжекции, автолокализуется, образуя практически неподвижные центры и их многочастичные комплексы. Об этом свидетельствует прыжковый механизм  $DC$ -проводимости. В то же время автолокализованные дырки демонстрируют большую высокочастотную проводимость, т.е. их можно рассматривать как свободные носители внутри неподвижных центров. Поэтому просветление кристаллических мод при фотоинжекции неравновесных носителей можно объяснить экранированием кулоновского взаимодействия ионов автолокализованными дырками. Такая модель в случае полупроводниковой фазы купратов фактически является уточнением обсуждавшегося ранее экранирования кулоновского взаимодействия свободными носителями в качестве причины уменьшения сил осцилляторов и смягчения частот дипольно-активных фононов при легировании кристаллов (см., например, [12]).

Рассмотрим более подробно просветление мод, характерных для спектра стехиометрического кристалла. Сравнение спектров ФО и ФП (рис. 2,а) показывает, что, во-первых, минимум  $709 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий просветлению фона  $\nu_{TO} = 687 \text{ см}^{-1}$ , существенно сдвинут в высокоэнергетическую сторону по отношению к максимуму фоновой линии как в спектре отражения  $\nu_r = 693 \text{ см}^{-1}$ , так и поглощения  $\nu_a = 689 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичное смещение видно и на рис. 2 работы [3], в которой измерены спектры ФП и пропускания порошкообразных образцов (214). Во-вторых, энергетические положения минимумов в спектрах ФО и ФП близки ( $709$  и  $706 \text{ см}^{-1}$  соответственно). На первый взгляд это выглядит странным, так как в спектре ФП, если действительно измеряется именно поглощение, наибольшее просветление, казалось бы, должно наблюдаться на частоте, близкой к  $\nu_a$ . В-третьих, ширина линии просветления в спектре ФП существенно меньше по сравнению с ФО.

Для выяснения причины этих особенностей мы проанализировали ФО кристалла и ФП тонкой пленки на примере колебательной моды  $\nu_{TO} = 687 \text{ см}^{-1}$  с помощью соотношений, представленных в Приложении. В отличие от случая диэлектрического кристалла в среднем ИК-диапазоне [6,9], индуцированное светом изменение коэффициента

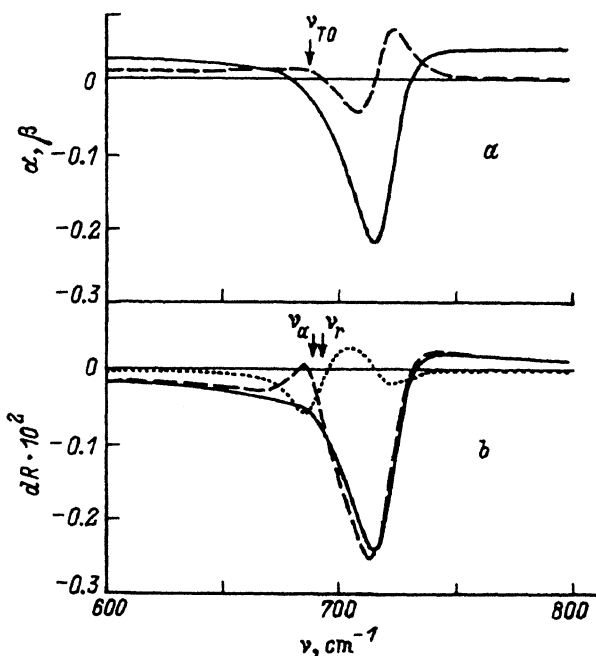


Рис. 3.

*a* — Спектральные зависимости коэффициентов  $\alpha(\nu)$  и  $\beta(\nu)$  (см. (П.1)) в окрестности фонона  $\nu_{TO} = 687 \text{ cm}^{-1}$  — сплошная и штриховая линии соответственно; использованы  $\epsilon_1(\nu)$  и  $\epsilon_2(\nu)$ , полученные из спектра отражения рис. 2, *b* с помощью преобразований Крамерса-Кронига. *b'* — Расчетный спектр фотоиндуцированного отражения  $dR(\nu)$  для уменьшения силы осциллятора  $S = 0.064$  моды  $\nu_{TO} = 687 \text{ cm}^{-1}$  на  $\Delta S = 10^{-3}$ : штриховая линия и пунктир — вклады  $\alpha(\nu)d\epsilon_1$  и  $\beta(\nu)d\epsilon_2$  соответственно.

отражения  $\Delta R(\nu)$  в области оптических фононов определяется изменением как действительной ( $\epsilon_1$ ), так и мнимой ( $\epsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости кристалла:  $\Delta R = \alpha(\nu)d\epsilon_1 + \beta(\nu)d\epsilon_2$ . В окрестности фононного резонанса коэффициенты  $\alpha(\nu)$  и  $\beta(\nu)$  сильно зависят от частоты (рис. 3, *a*). Причем их основные изменения происходят при  $\nu$  больших  $\nu_{TO}$ ,  $\nu_r$  и  $\nu_a$ , отмеченных на рис. 2–4 стрелками. В этих расчетах мы предполагаем, что частота фонона  $\nu_{TO}$  слабо меняется при фотоинжекции носителей. Поэтому в приближении осциллятора Лоренца  $d\epsilon_1(\nu)$  и  $d\epsilon_2(\nu)$  определяются в первую очередь изменением силы осциллятора  $S$ , которое принималось равным  $\Delta S = -10^{-3}$ . Спектральные зависимости  $|d\epsilon_1(\nu)|$  и  $d\epsilon_2(\nu)$  практически симметричны относительно  $\nu_{TO}$ . Однако в результате их умножения на  $\alpha(\nu)$  и  $\beta(\nu)$  ФО фонона оказывается сдвинутым в высокоэнергетическую сторону по отношению к  $\nu_r$  и  $\nu_a$  (рис. 3, *b*). Расчетное положение минимума фононной особенности в спектре ФО составляет  $\nu = 713 \text{ cm}^{-1}$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментально измеренным  $\nu = 709 \text{ cm}^{-1}$ . Различие в  $4 \text{ cm}^{-1}$  представляется естественным результатом не учитывавшегося в расчетах смягчения фононной частоты вследствие экранирования кулоновского взаимодействия ионов решетки автолокализованной дыркой. Аналогичное смягчение ( $5 \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдается и при сравнительно слабом легировании (214) кислородом [10]. Здесь предполагалось, что

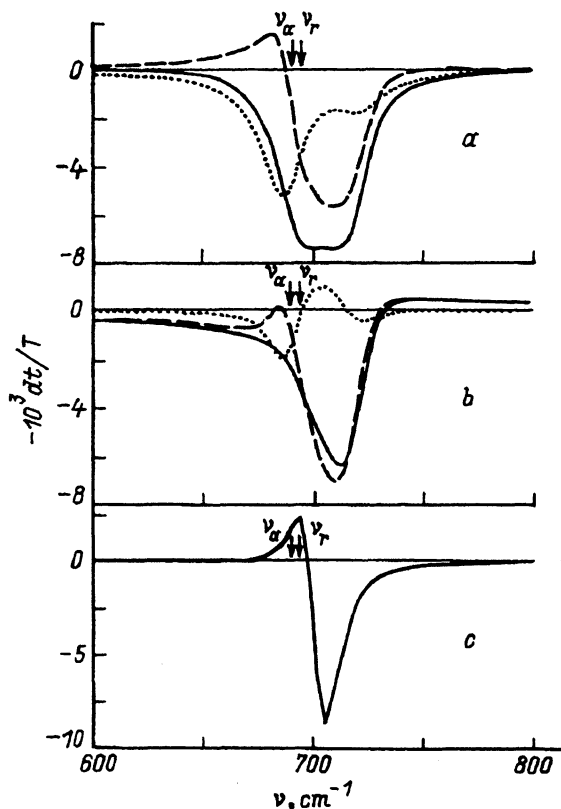


Рис. 4. Расчет фотоиндуцированного пропускания  $-dT/T$  для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в виде толстой пленки ( $s = 1.5 \mu\text{m}$ ) (а), тонкой пленки (б) и порошка в матрице  $\text{KBr}$  (в) в соответствии с формулами (П.4)–(П.6).

Штриховая линия и пунктир – вклады  $\gamma(\nu)d\epsilon_1$  и  $\delta(\nu)d\epsilon_2$  соответственно. Фотоиндуцированное изменение силы осциллятора моды  $\nu_{\text{TO}} = 687 \text{ cm}^{-1}$  принято равным  $\Delta S = -10^{-3}$ .

$S$  уменьшается при фотоинжекции, поэтому  $\Delta R$  отрицательно. Увеличение  $S$  приведет к положительному знаку  $\Delta R$ , т.е. к увеличению коэффициента отражения при фотоинжекции носителей.

В случае ФО высокоэнергетическое смещение фононной особенности неудивительно, так как спектр отражения определяется комбинацией действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Оказывается, что и при измерении ФП, выполняемом обычно на порошкообразных образцах или тонких пленках, эта особенность также может не совпадать с максимумом фононной линии в спектре поглощения. Дело в том, что изменение коэффициента отражения при фотоинжекции носителей может существенно влиять на спектр фотоиндуцированного пропускания света  $-\Delta T/T = \gamma d\epsilon_1 + \delta d\epsilon_2$  (см. (П.2), (П.3)). Сплошной кривой на рис. 4,а показано расчетное ФП толстой пленки (214). Критерием толщины служит неравенство  $Ks > 1$ , где  $K$  — коэффициент поглощения,  $s$  — толщина пленки. Для моды  $687 \text{ cm}^{-1}$  максимальное  $K \cong 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . В предельном случае  $Ks \gg 1$  спектр ФП фонона  $\nu_{\text{TO}} = 687 \text{ cm}^{-1}$ , описываемый (П.4), состоит из двух перекрывающихся линий. Частота одной из них близка к максимуму фононной линии в спектре поглощения  $\nu_a \cong \nu_{\text{TO}}$ , другая фактически совпадает с положением особенности в спектре ФО. Из (П.4) видно, что минимум ФП будет совпадать с  $\nu_a$  только для сравнительно слабых осцилляторов, показатель поглощения которых много меньше показателя преломления.

Для тонкой пленки ( $Ks \ll 1$ ) индуцированное светом пропускание определяется изменением коэффициента отражения света. Численный расчет ФП (рис. 4, *b*) с помощью (П.5) дает, естественно, результат, аналогичный расчету ФО, а именно спектральное положение особенности ФП и ее ширина такие же, как и в расчетном спектре ФО (рис. 3, *b*). Таким образом, приближение тонкой пленки позволяет объяснить совпадение спектральных особенностей просветления фона  $\nu_{TO} = 687 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ФО и ФП (рис. 2, *a*), однако остается неясной причина существенного отличия их ширин.

Возможно, пропускание света образцом, который представляет собой порошок микронного размера, запрессованный в прозрачную матрицу, следует рассматривать как экстинкцию. Действительно, в области фоновых частот длина волны света  $\lambda > 15 \mu\text{м}$ . Поэтому необходимо учитывать эффекты поглощения и рассеяния света малыми частицами. На рис. 4, *c* приведены результаты численного расчета фотоиндуцированного пропускания таблетки КВг с порошком (214) субмикронного размера в электростатическом приближении (см. (П.6)). Интересно, что спектральное положение минимума совпало с величиной  $706 \text{ см}^{-1}$ , измеренной в работе [3], и при этом линия просветления имеет существенно меньшую ширину, чем в спектрах ФО кристалла и ФП пленок. Не исключено, что именно последнему случаю соответствует измеренное в работе [3] ФП, хотя использовавшиеся в ней частицы микронного размера недостаточно хорошо удовлетворяют пределу малых частиц электростатического приближения. По крайней мере, это приближение вместе с представленным выше анализом позволяет объяснить совокупность наблюдавшихся особенностей просветления моды  $687 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ФО и ФП.

Среди фононов, характерных для нелегированного кристалла, наблюдается не только просветление, но и фотоиндуцированное поглощение для некоторых сравнительно слабых мод, т.е. их силы осцилляторов увеличиваются. Наиболее отчетливо это видно в случае моды  $400 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение наблюдается и для мод  $260$  и  $280 \text{ см}^{-1}$ , которым в спектре ФП [3,4] соответствуют линии  $260$  и  $285 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, *a*). В соответствии с [10] эти три моды имеют симметрию  $B_{3u}$ . Они отличаются от остальных нормальных мод тем, что появляются в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна в результате удвоения элементарной ячейки (214) при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую. Аналогичное взаимодействие фотоинжектированной дырки с нечетными фононами, увеличивающее их силы осцилляторов, наблюдалось в (123) [2].

3. *Фотоиндукция и избыточные фононные моды.* В спектрах отражения стехиометрического (214), представленных на рис. 1, 2, проявился полный набор дипольно-активных нормальных мод орторомбической фазы [10]. Помимо рассмотренных выше эффектов фотоинжекция носителей приводит к появлению дополнительных линий «поглощения»:  $460, 508 \text{ см}^{-1}$  — и широкой особенности около  $630 \text{ см}^{-1}$ , состоящей по крайней мере из двух линий:  $580$  и  $660 \text{ см}^{-1}$ . Их частоты отличаются не более чем на 5% от частот избыточных мод, появляющихся в спектре кристалла при легировании кислородом (рис. 1). Тщательное измерение спектра отражения диэлектрического кристалла показало, что в его спектре присутствуют очень слабые широкие линии  $520$  и  $455 \text{ см}^{-1}$



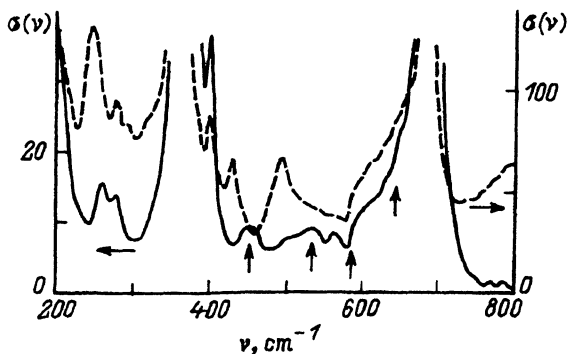


Рис. 5. Спектры оптической проводимости  $\sigma(\nu)$  монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ , полученные из спектров преобразования Крмерса-Кронига, с  $T_N = 318$  (сплошная кривая) и 250 К (пунктир) при  $T = 5$  К.

Вертикальными стрелками отмечены фононы, избыточные по отношению к полному набору нормальных мод орторомбической фазы.

(сплошная кривая на рис. 5), которые смещаются соответственно к  $495$  и  $430 \text{ cm}^{-1}$  при легировании кристалла кислородом ( $T_N = 250 \text{ K}$ , пунктир на рис. 5). Смещение линий можно объяснить различной степенью экранирования кулоновского взаимодействия ионов дырками, концентрация которых как минимум на два порядка меньше в фотовозбужденном диэлектрическом (214) по сравнению с легированным кислородом кристаллом. Мы полагаем, что наличие слабых линий, отмеченных на рис. 5 стрелками, является результатом небольшого отклонения состава кристалла от стехиометрического.

Обычно в случае centrosymmetric кристаллов, к числу которых относятся и купратные ВТСП, появление линий, избыточных по отношению к полному набору нормальных мод, связывают с нарушением принципа альтернативного запрета в результате локального изменения симметрии решетки в окрестности дефектов. Тогда в ИК-спектре могут проявиться КР-активные моды, и наоборот. В нашем случае таким дефектом является инжектированная светом дырка, взаимодействующая с КР-активными фононами. Эта модель, разработанная в результате исследования проводящих полимеров, широко используется и при анализе фотоиндуцированного поглощения купратов [2,4]. Для проводящих полимеров была установлена однозначная связь фотоиндуцированных в ИК-спектре фононов с резонансными КР-активными модами (см., например, [13]). В соответствии с теоретическим расчетом [14] инжектирование заряда в кристалл приводит к формированию локальных дипольно-активных фононов для каждой резонансной КР-активной моды. Локальные фононы, как правило, смещены в крайнюю сторону по отношению к соответствующим им кристаллическим КР-активным модам.

Для выяснения возможного проявления КР-активных мод в ИК-спектре на рис. 6 представлен спектр оптической проводимости легированного кислородом (214) ( $T_N = 250 \text{ K}$ ) и спектры КР, измеренные в работе [15] на кристалле с аналогичным уровнем легирования ( $T_N = 230 \text{ K}$ ). К сожалению, мы не нашли в литературе полного спектра КР-активных фононов стехиометрического кристалла. Отмеченные отрезками линии  $246, 280, 400 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют обсуждавшимся выше модам симметрии  $B_{3u}$ , частоты которых в близком к стехиометрическому кристалле равны  $260, 280, 400 \text{ cm}^{-1}$ . Силы осцилляторов этих мод возрастают как при легировании кристалла кислородом, так и при фотоинжекции.

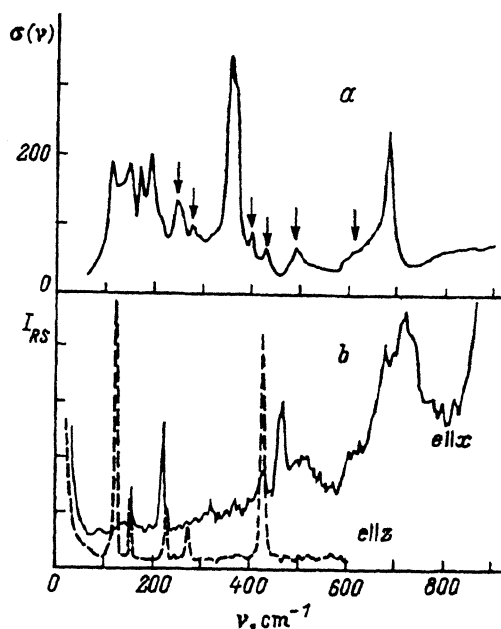


Рис. 6.

*a* — Спектр оптической проводимости  $\sigma(\nu)$  легированного кислородом монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  ( $T_N = 250$  K): стрелками показаны появляющиеся при кислородном легировании дипольно-активные фононы, стрелками — избыточные моды. *b* — Спектры КР монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  ( $T_N = 230$  K), измеренные в поляризациях ( $zz$ ) (пунктир) и ( $x,y$ ) (сплошная кривая) в работе [15].

Стрелками отмечены избыточные моды  $430$ ,  $495$  и  $630\text{ см}^{-1}$ . В спектре ФО кристалла близкого к стехиометрическому линиям  $430$  и  $495\text{ см}^{-1}$  соответствуют фотоиндуцированные фононы  $460$  и  $508\text{ см}^{-1}$ . Широкая полоса около  $630\text{ см}^{-1}$  распадается на две линии  $580$ ,  $660\text{ см}^{-1}$ , причем аналогичный дублет наблюдался и в спектре ФП [3,4]. Мода  $430\text{ см}^{-1}$  практически совпадает по частоте с полносимметричной КР-активной модой  $428\text{ см}^{-1}$ . В то же время фононам  $495$  и  $630\text{ см}^{-1}$  нет аналога в спектре КР, измеренном в поляризации ( $zz$ ). Но в поляризации ( $x,y$ ) (сплошная кривая на рис. 6, *b*) отчетливо видны широкая линия  $511\text{ см}^{-1}$  и две особенности типа ступенек с красными границами  $580$  и  $650\text{ см}^{-1}$ , соответствующие фононам симметрии  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ .

Возвращаясь к вопросу об изменении правил отбора в окрестности автолокализованной дырки, заметим, что в нашем случае, по видимому, основную роль играет не изменение симметрии решетки. В [10] уже отмечалось, что в легированном кислородом (214) изменение правил отбора происходит, вероятнее всего, в результате взаимодействия КР-активных мод с электронными переходами, связанными с автолокализованной дыркой. Дополнительным свидетельством в пользу такого механизма служит то, что далеко не все кристаллические фононы, активные в спектре КР, проявляются в ИК-спектре легированного кристалла и в спектре ФО стехиометрического (214). В соответствии с отнесением мод [15] КР-активные фононы  $428$ ,  $511\text{ см}^{-1}$  и, возможно,  $630\text{ см}^{-1}$  отличаются тем, что соответствующие им колебания атомов существенно меняют длины связей  $\text{Cu-O}$  в купратной плоскости (214). Эффективное взаимодействие дырки с ними представляется вполне вероятным, так как известно, что дырка находится именно в купратной плоскости, и связанные с ней оптические электронные переходы наиболее эффективны в поляризации параллельной купратной плоскости.

Таким образом, в спектре фотоиндуцированных фононов (214), как и в соединениях (2212), (123), проявляются локальные дипольно-активные фононы, соответствующие некоторым кристаллическим модам, активным в спектре КР. Значит, соединение (214) не является исключением. Отмеченное в [4] несоответствие спектра фотоиндуцированных фононов (214) и спектра КР объясняется тем, что в (214) дырка эффективно взаимодействует не только с полносимметричными модами, но и с модами симметрии  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ . Возможно, это связано с октаэдрическим окружением Cu в (214), в отличие от тетраэдрического в (123) и (2212), и соответственно различной симметрией электрон-фононного взаимодействия [4]. Кроме того, линии ФП возникают и в результате взаимодействия дырки с дипольно-активными фононами симметрии  $B_{3u}$ , которые появились в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна в результате удвоения элементарной ячейки кристалла при переходе из тетрагональной фазы в орторомбическую.

В данной работе впервые измерен спектр фотоиндуцированных оптических фононов в монокристалле диэлектрической фазы ВТСП. Обнаружено, что в спектре фотоиндуцированного отражения ( $E \perp C$ ) монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, проявляются фононы, аналогичные наблюдавшимся ранее в спектрах фотоиндуцированного пропускания порошкообразных образцов [3,4]. Установлено, что эти фононы идентичны особенностям, возникающим в ИК-спектре кристалла при его легировании кислородом. Таким образом, изменения в спектре кристалла при легировании и фотоинъекции имеют единую природу. Ранее [6,9,11] аналогичный вывод был сделан в результате исследования электронных переходов  $0.1 \div 0.6$  eV. Это послужило основанием для развития представлений о перестройке зонного спектра полупроводниковых фаз ВТСП, в результате которой в запрещенной зоне кристалла образуются новые электронные состояния автолокализованной дырки. Подобие спектра фотоиндуцированных фононов изменениям в обычном ИК-спектре при легировании кристалла кислородом является дополнительным независимым аргументом в пользу правомерности такого представления.

Показано, что фотоиндуцированные фононы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , проявляющиеся в виде линий поглощения, могут быть интерпретированы как локальные моды. Они формируются в окрестности автолокализованной дырки в результате ее взаимодействия не только с полносимметричными фононами, как наблюдалось в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  [4]. Обнаружено эффективное взаимодействие дырки с модами симметрии  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ , а также с дипольно-активными модами симметрии  $B_{3u}$ . Это позволило объяснить наблюдавшееся в [4] несоответствие спектра фотоиндуцированных дипольно-активных фононов и спектра КР, измеренного в поляризации ( $zz$ ).

Авторы выражают благодарность С.Н.Барило и А.А.Захарову, любезно предоставившим монокристаллы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Работа выполнена в рамках проекта «Спектр», № 90237, Государственной программы по ВТСП и гранта N REX 000 Международного научного фонда.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

1. *Фотоиндуцированное отражение.* Фонон  $\nu_{TO} = 687 \text{ см}^{-1}$  с высокой точностью описывается в приближении осциллятора Лоренца:  $\epsilon\nu = \epsilon_\infty + S\nu_{TO}^2/(\nu_{TO}^2 - \nu^2 - i\Gamma\nu)$ , где  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  — диэлектрическая функция,  $\nu$  — волновое число,  $S = 0.064$ ,  $\Gamma = 20 \text{ см}^{-1}$  и  $\epsilon_\infty = 6$  — сила осциллятора, затухание и высокочастотная диэлектрическая проницаемость соответственно при  $T = 5 \text{ K}$ , рассчитанные в [10]. При измерении спектра отражения  $R(\nu) = |(1 - \sqrt{\epsilon})/(1 + \sqrt{\epsilon})|^2$  возбуждение неравновесных носителей приводит к изменению коэффициента отражения  $\Delta R(\nu)$ , которое в дифференциальной форме имеет следующий вид:

$$dR = 2 \frac{(2\epsilon_1 - |\epsilon| - 1)nd\epsilon_1 + (2\epsilon_1 + |\epsilon| - 1)kd\epsilon_2}{|\epsilon|(|\epsilon| + 2n + 1)^2} = \alpha(\nu)d\epsilon_1 + \beta(\nu)d\epsilon_2. \quad (\text{П.1})$$

Здесь  $|\epsilon| = (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}$ , показатель преломления  $n = [(\epsilon_1 + |\epsilon|)/2]^{1/2}$ , показатель поглощения  $k = [(|\epsilon| - \epsilon_1)/2]^{1/2}$ .

2. *Фотоиндуцированное пропускание.* В общем случае пропускание  $T(\nu)$  кристалла толщиной  $s$  с учетом однократных отражений света  $R(\nu)$  от двух поверхностей имеет вид  $T(\nu) = [1 - R(\nu)]^2 \exp(-K(\nu)s)$ . Здесь  $K(\nu)$  — коэффициент поглощения, связанный с показателем поглощения  $k(\nu)$  соотношением  $K(\nu) = 4\pi\nu k(\nu)$ . Отношение дифференциала  $dT$  к исходному, «темновому» пропусканию  $T(\nu)$  равно

$$-dT/T = 2(1 - R)^{-1}dR + sdK. \quad (\text{П.2})$$

Выражая (П.2) через  $\epsilon_1(\nu)$  и  $\epsilon_2(\nu)$ , получим

$$-dT/T = \gamma d\epsilon_1 + \delta d\epsilon_2, \quad (\text{П.3})$$

$$\gamma = \left[ (2\epsilon_1 - |\epsilon| - 1)(|\epsilon| + 2n + 1)^{-1} - 2\pi\nu ks \right] / |\epsilon|,$$

$$\delta = \left[ (2\epsilon_1 + |\epsilon| - 1)kn^{-1}(|\epsilon| + 2n + 1)^{-1} + 2\pi\nu ns \right] / |\epsilon|.$$

Для моды  $687 \text{ см}^{-1}$  максимальное значение коэффициента поглощения составляет  $K \cong 10^4 \text{ см}^{-1}$ . В случае достаточно толстой пленки ( $Ks \gg 1$ ) вкладом отражения, описываемого первым слагаемым формулы (П.2), можно пренебречь. Тогда (П.3) преобразуется к виду

$$-dT/T = 2\pi\nu s(nd\epsilon_2 - kd\epsilon_1)/|\epsilon|. \quad (\text{П.4})$$

Для тонкой пленки ( $Ks \ll 1$ ) поглощение, описываемое вторым слагаемым формулы (П.2), становится несущественным, и оказывается, что индуцированное светом пропускание определяется изменением коэффициента отражения света

$$-dT/T = \left[ (2\epsilon_1 - |\epsilon| - 1)nd\epsilon_1 + (2\epsilon_1 + |\epsilon| - 1)kd\epsilon_2 \right] \left[ n|\epsilon|(|\epsilon| + 2n + 1) \right]^{-1}. \quad (\text{П.5})$$

С точностью до  $(|\epsilon| + 2n + 1)/2n$  эта формула совпадает с (П.1).

Пропускание света образом, представляющим собой мелкодисперсный порошок с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ , запрессованный в прозрачную матрицу с проницаемостью  $\varepsilon_m$ , определяется экстинкцией, которая складывается из поглощения и рассеяния света частицами порошка. В общем случае аналитическое выражение для экстинкции весьма сложно. Ограничимся частным случаем сферических частиц, радиус которых  $r$  мал по сравнению с длиной волны света как в матрице, так и в самой частице:  $r \ll r_0 = \lambda / (2\pi|\varepsilon_1|^{1/2})$ . В окрестности моды  $\nu_{TO} = 687 \text{ см}^{-1}$   $\varepsilon_1 \leq 8.8$ , т.е.  $r_0 \geq 0.8 \mu\text{м}$ . При  $r \ll r_0$  применимо электростатическое приближение. На основании теории [16] можно показать, что в этом случае рассеянием света можно пренебречь по сравнению с поглощением, и фотоиндуцированное пропускание таблетки толщиной  $s$  с  $\varepsilon_m = 1$  описывается выражением

$$-dT/T = 18\pi cs\lambda^{-1} \left\{ -2(\varepsilon_1 + 2)\varepsilon_2 d\varepsilon_1 + [(\varepsilon_1 + 2)^2 - \varepsilon_2^2] d\varepsilon_2 \right\} \left[ (\varepsilon_1 + 2)^2 + \varepsilon_2^2 \right]^{-1}, \quad (\text{П.6})$$

где  $s$  — объемная доля частиц порошка исследуемого материала. Здесь переход к  $\varepsilon_m > 1$  производится заменой  $\varepsilon$  на  $\varepsilon/\varepsilon_m$ .

### Список литературы

- [1] Taliani C., Zamboni R., Ruani G., Maticotta F.C., Pokhodnya K.I. // *Solid. State Commun.* 1988. V. 66. N 5. P.487-490.
- [2] Ye H.J., McCall R.P., Farneth W.E., McCarron III E.M., Epstein A.J. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. N 13. P. 10574-10581.
- [3] Kim Y.H., Heeger A.J., Acedo L., Stucky G., Wudl F. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 13. P. 7252-7255.
- [4] Mihailovic D., Foster C.M., Voss K.F., Mertelj T., Poberaj I., Herron N. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. N 1. P. 237-241.
- [5] Leng J.M., Ginder J.M., Farneth W.E., Shah S.I., Epstein A.J. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. N 13. P. 10582-10588.
- [6] Баженов А.В., Горбунов А.В., Тимофеев В.Б. // *ЖЭТФ.* 1993. Т. 104. № 3. С. 3193-3210.
- [7] Shugai S. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 7. P. 4306-4315.
- [8] Bazhenov A.V., Gorbunov A.V., Rezhnikov K.B., Fursova T.N., Zakharov A.A., Tsetlin M.B. // *Physica C.* 1993. V. 208. P. 197-204.
- [9] Баженов А.В., Горбунов А.В., Тимофеев В.Б. // *Письма в ЖЭТФ.* 1992. Т. 56. № 11. С. 604-607.
- [10] Bazhenov A.V., Rezhnikov K.B., Fursova T.N., Zakharov A.A., Tsetlin M.B. // *Physica C.* 1993. V. 214. P. 45-54.
- [11] Kim Y.H., Cheong S.-W. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. N 16. P. 2227.
- [12] Баженов А.В., Тимофеев В.Б. // *СФХТ.* 1990. Т. 3. № 6. С. 1174-1188.
- [13] Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.P. // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. N 3. P. 781.
- [14] Horovitz B. // *Solid. Stat. Commun.* 1982. V. 41. N 10. P. 729-734.
- [15] Shugai S., Shamoto S., Sato M., Ido T., Takagi H., Uchida S. // *Solid. State Commun.* 1990. V. 76. N 3. P. 371-376.
- [16] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 173 с.