

©1995

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В КРИСТАЛЛАХ R_2CuO_4 ($R=La, Nd$)

Б.Б.Кричевцов, В.В.Павлов, Р.В.Писарев, Д.И.Жигунов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1994 г.)

В окончательной редакции 6 марта 1995 г.)

Исследована оптическая анизотропия в кристаллах типа R_2CuO_4 ($R=La, Nd$) на длине волны $\lambda = 633$ нм при отражении света в температурном диапазоне от 100 до 650 К. Экспериментально изучался поворот плоскости поляризации света при его отражении от плоскостей типа ac и ab . Величина поворота описывается действительной частью ρ' комплексного параметра оптической анизотропии ρ . В La_2CuO_4 при повышении температуры наблюдается сильное уменьшение ρ' от значений $\rho'_{ac} \approx 5 \cdot 10^{-2}$ (100 К) до $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ (650 К), на фоне которого регистрируются две аномалии при $T_N = 281$ К (переход кристалла в трехмерно упорядоченное магнитное состояние) и при $T_c \approx 518$ К (структурный фазовый переход). Исследование ρ'_{ab} при структурном фазовом переходе позволило получить значение критического индекса $\beta = (0.33 \pm 0.01)$. Обсуждаются возможные механизмы изменения оптической анизотропии с температурой.

Оптическая анизотропия наблюдается во всех кристаллах некубических сингоний, и современные методы позволяют измерить ее с высокой точностью при использовании сравнительно простых средств [1]. Особенно эффективными оказались исследования оптической анизотропии, в частности линейного двупреломления, для изучения структурных фазовых переходов [2,3] и магнитного упорядочения в одно- (1D), двух- (2D) и трехмерных (3D) магнетиках [1]. Этот метод хорошо разработан для материалов, прозрачных в видимой области спектра, когда возможно проведение исследований при прохождении света через образец и чувствительность измерений возрастает линейно с увеличением толщины образца. Вследствие высокого поглощения в видимой области спектра оксидных соединений меди в проводящем и даже диэлектрическом состоянии для изучения высокотемпературных сверхпроводников и родственных материалов применяются фотометрические, эллипсометрические и поляриметрические методы анализа оптического излучения, отраженного от кристалла [4-9]. В силу особенностей структуры ВТСП и родственных материалов, приводящей к сильной анизотропии физических свойств, исследования оптической анизотропии дают дополнительную к другим методам информацию об особенностях электронного спектра этих материалов.

Большинство исследований в этой области проведено с помощью фотометрических и эллипсометрических методов [4-8], и нам известна только одна работа [9], в которой использовалась поляриметрическая методика. В [9] проведено исследование оптической анизотропии отражения, описываемой комплексным параметром ρ , в ряде кристаллов с общей формулой R_2CuO_4 ($R=La, Nd, Sm, Eu, Gd-Ce$) в спектральном диапазоне $E = (1-2.8)$ eV при комнатной температуре и определены величины комплексного показателя преломления на длине волны $\lambda = 633$ nm. В данной работе мы сообщаем о поляриметрических исследованиях температурного поведения оптической анизотропии отражения La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 .

1. Методические замечания

При нормальном падении линейно поляризованного света на анизотропный кристалл отраженный луч становится эллиптически поляризованным с эллиптичностью θ и с главными осями эллипса поляризации, повернутыми на угол φ относительно начальной поляризации ξ (рис. 1). Состояние поляризации отраженного света описывается матрицей отражения [10]

$$R = R \begin{pmatrix} 1 + \rho \cos 2\xi & \rho \sin 2\xi \\ \rho \sin 2\xi & 1 - \rho \cos 2\xi \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $\rho = \rho' + i\rho''$ — комплексный параметр анизотропии отражения, R — среднее значение коэффициентов отражения Френеля для поляризации света вдоль главных направлений индикатрисы. Угол ξ отсчитывается от одного из двух главных направлений оптической индикатрисы. Если $\xi = 45^\circ$, то угол, характеризующий направление эллипса

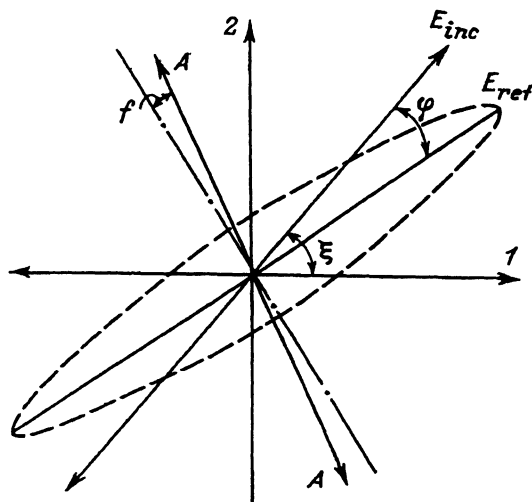


Рис. 1. Взаимное расположение главных направлений индикатрисы кристалла (оси 1 и 2), плоскости поляризации падающего света E_{inc} , эллипса поляризации отраженного света E_{ref} и главного направления анализатора A .

поляризации отраженного света φ , описывается выражением

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2\rho'}{1 - (\rho'^2 + \rho''^2)}. \quad (2)$$

Поскольку ρ' и ρ'' в исследуемых кристаллах имеют величину порядка ≈ 0.1 [9], выражение (2) можно упростить и считать, что с точностью до нескольких процентов $\varphi \approx \rho'$. Таким образом, измерение поворота плоскости поляризации при $\xi = 45^\circ$ дает величину действительной части параметра оптической анизотропии, которая связана с компонентами комплексных показателей преломления n_1 и n_2 соотношением

$$\rho' = \frac{(n_1' n_2' - n_1'' n_2'' - 1)\Delta n' + (n_1' n_2'' + n_1'' n_2')\Delta n''}{(n_1' n_2' - n_1'' n_2'' - 1)^2 + (n_1' n_2'' + n_1'' n_2')^2} = a\Delta n' + b\Delta n'', \quad (3)$$

где значки 1 и 2 соответствуют главным осям индикатрисы кристалла в плоскости отражения. Из (3) видно, что если оптическая анизотропия отсутствует, т.е. $\Delta n' = \Delta n'' = 0$, то $\rho' = 0$. В области прозрачности ρ' определяется линейным двупреломлением $\Delta n'$, а в области поглощения также вкладом, связанным с линейным дихроизмом $\Delta n''$. В кристаллах $R_2\text{CuO}_4$ при $\lambda = 633 \text{ nm}$, как следует из [9], коэффициенты a и b имеют одинаковый порядок величины (0.1–0.2).

В настоящей работе мы проводили измерения поворотов плоскости поляризации при почти нормальном отражении света от образца на установке, схематично показанной на рис. 2 (отметим, что данная методика несколько отличается от использованной в работе [9],

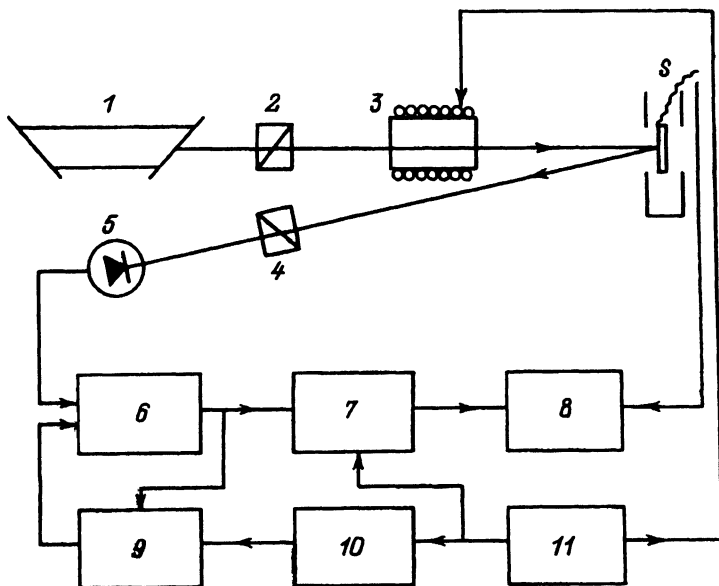


Рис. 2. Экспериментальная установка для измерения поворотов плоскости поляризации при отражении.

1 — лазер, 2, 4 — поляризаторы, 3 — фарадеевский модулятор, S — образец в кристалле, 5 — фотоприемник, 6 — схема стабилизации второй гармоники фототока, 7, 9 — схемы синхронного детектирования первой и второй гармоник, 8 — двухкоординатный потенциометр, 10 — удвоитель частоты, 11 — звуковой генератор.

в которой экспериментально измерялись не углы поворота плоскости поляризации, а отношения амплитуд модуляции интенсивности света на первой и второй гармониках частоты фарадеевского модулятора). Луч гелий-неонового лазера I с длиной волны $\lambda = 633$ нм проходил через поляризатор 2 , магнитооптический модулятор 3 и под небольшим углом ($\approx 1^\circ$) падал на полированную поверхность кристалла в криостате S , позволяющем изменять температуру образца в диапазоне 100–650 К. Отраженный луч проходил через анализатор 4 и регистрировался кремниевым фотодиодом 5 .

Если поляризация света перед фарадеевским модулятором направлена под углом $\xi = 45^\circ$, то ток фотодиода I описывается выражением

$$I = SI_0R [(1 - \theta)^2 f^2 + \theta^2 + \beta^2 / 2 + 2(1 - \theta^2) f \beta \cos \omega t + \beta^2 \cos 2\omega t / 2], \quad (4)$$

где f — азимут анализатора, отсчитываемый от направления главной оси эллипса поляризации отраженного света (рис. 1), β — амплитуда модуляции поляризации, I_0 — интенсивность падающего света, R — средний коэффициент отражения, S — токовая чувствительность фотодиода, ω — частота модуляции. Выражение (4) получено в приближении небольших значений углов β , $f \approx 10^{-2}$ и $\theta \approx 10^{-1}$, что выполнялось в эксперименте. Амплитуда первой гармоники линейно зависит от угла f и равна нулю, когда главное направление анализатора перпендикулярно оси эллипса поляризации отраженного света. Амплитуда второй гармоники фототока пропорциональна произведению $SI_0R\beta^2$. Сигнал второй гармоники 9 использовался для стабилизации схемой 6 коэффициента усиления регистрирующего тракта. Сигнал на первой гармонике регистрировался схемой синхронного усиления 7 в качестве полезного и записывался на двухкоординатном потенциометре 8 . Для определения величины угла поворота плоскости поляризации производились записи калибровочного поворота анализатора 4 .

В отличие от измерений на пропускание [1], в которых величина эффекта пропорциональна толщине образца, т.е. эффективной длине взаимодействия света с кристаллом, в экспериментах на отражение измеряемая величина угла поворота плоскости поляризации не зависит от параметра длины. Это обстоятельство приводит к снижению чувствительности измерений при отражении. Так, при имевшейся чувствительности нашего метода в измерениях поворота плоскости поляризации около $1''$ чувствительность измерения ρ' составляет $\delta\rho' \approx 10^{-5}$. В то же время такая чувствительность в измерениях на пропускание позволяет достичь чувствительности по двупреломлению $\Delta n \approx 10^{-9}$ при разумной толщине образца ≈ 1 мм для $\lambda = 633$ нм. Однако измерение анизотропии при отражении света позволяет существенно расширить круг объектов, доступных для исследований, поскольку отпадает требование к прозрачности материала.

Для измерения абсолютных значений поворота ξ в качестве нулевой точки использовалось отражение от поверхности стеклянной пластинки или зеркала, помещаемого непосредственно перед образцом. Главные направления индикатрисы в исследуемых кристаллах в плоскости ac определялись с точностью 0.5° по исчезновению эллиптичности отраженного света при вращении поляризатора (угол α). В плоскости ab , где эллиптичность значительно меньше, для определения главных направлений изучались зависимости угла φ от ξ . В этом случае точность определения главных направлений индикатрисы составляла около 2° .

Монокристаллы были выращены раствором-расплавным методом по методике, описанной ранее [11–13]. Ориентация образцов контролировалась по морфологии кристаллов и рентгенографически. Поверхности образцов шлифовались и полировались.

Кристаллы La_2CuO_4 при комнатной температуре являются ромбическими, пространственная группа $Cmca$ [14], т.е. в оптическом отношении являются двухосными. При температурах выше комнатной в La_2CuO_4 имеет место структурный переход в тетрагональную фазу $I4/mmm$ [14], когда он становится одноосным. Температура структурного перехода в зависимости от стехиометрии может меняться в широких пределах от 350 до 550 К (см., например, [15–17]).

Кристаллы Nd_2CuO_4 при комнатной температуре принадлежат к тетрагональной пространственной группе $I4/mmm$ [18], т.е. являются оптически одноосными. В кристалле Nd_2CuO_4 предполагалось существование структурного перехода при температурах выше комнатной [19], однако последние исследования не подтверждают этого предположения [20].

2. Результаты

Результаты измерений параметра ρ' для образцов La_2CuO_4 показали, что величина ρ' в различных образцах существенно различается. При комнатной температуре величина ρ'_{ab} , как и следовало ожидать, существенно меньше ρ'_{ac} , а значения ρ'_{ac} в разных кристаллах отличаются в несколько раз. Небольшие, порядка 10%, колебания в значениях ρ'_{ac} наблюдаются и при сканировании лучем лазера поверхности кристалла. Наиболее вероятные источники различий в анизотропии — колебания стехиометрии (и в первую очередь содержание кислорода), а также напряжения, возникающие при росте и обработке кристаллов.

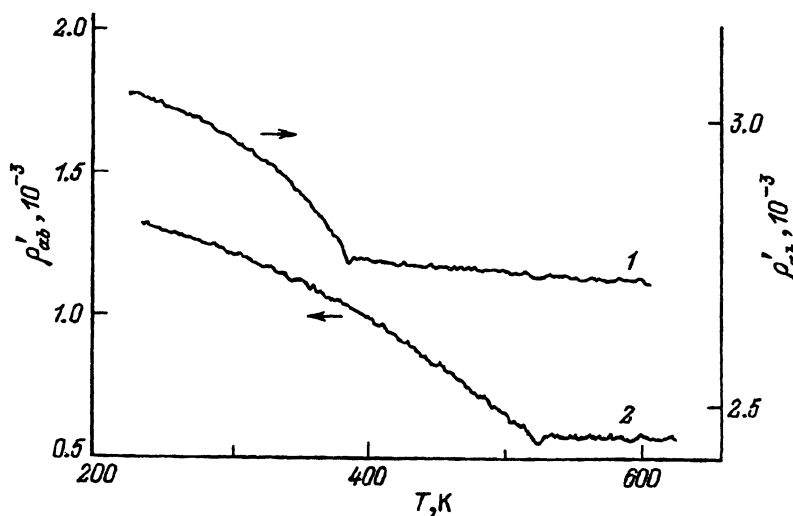


Рис. 3. Температурные зависимости ρ'_{ab} в двух кристаллах La_2CuO_4 с разными температурами структурного перехода $T_c = 385$ (1) и 518 К (2).

На рис. 3 приведены температурные зависимости ρ'_{ab} для двух кристаллов La_2CuO_4 . На обеих зависимостях ρ'_{ab} видны особенности, которые мы связываем с проявлением структурного фазового перехода из тетрагональной фазы в ромбическую. При повышении температуры ниже $T_c \approx 518 \text{ K}$ в одном случае и $T_c = 385 \text{ K}$ в другом величина параметра ρ'_{ab} увеличивается, причем на температурных зависимостях ρ'_{ab} наблюдается излом. При температурах $T > T_c$ изменения величины ρ'_{ab} незначительны. Изменения ρ'_{ab} в обоих кристаллах при переходе в ромбическую фазу имеют сравнительно близкую величину — при температуре на 100 K ниже перехода $\rho'_{ab} \approx 3.5 \cdot 10^{-4}$ и $\approx 2.5 \cdot 10^{-4}$.

Температурные изменения ρ' наиболее подробно были исследованы в кристаллах La_2CuO_4 , в которых, как известно, при соответствующей стехиометрии наблюдаются структурные, магнитные и сверхпроводящие переходы [17,21]. На рис. 4 приведены температурные зависимости ρ'_{ac} в одном из образцов La_2CuO_4 . Величина ρ'_{ac} в температурном диапазоне от 100 до 650 K уменьшалась от $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}$. Зависимости аналогичного характера наблюдались также и для других кристаллов La_2CuO_4 , но абсолютные изменения в силу указанных причин могли изменяться. Величина ρ'_{ac} в La_2CuO_4 зависит от термической обработки кристалла, что показано на рис. 4, где приведены температурные зависимости ρ'_{ac} после отжига кристалла на воздухе при $T = 630 \text{ K}$ в течение 30 мин (1) и после отжига в вакууме в течение часа (2). Изменения ρ'_{ac} в результате такой обработки можно связать с изменением концентрации кислорода в решетке La_2CuO_4 вблизи поверхности. На плавной зависимости ρ'_{ac} от температуры наблюдались две характерные особенности (одна при температуре $T_N \approx 281 \text{ K}$ и другая при

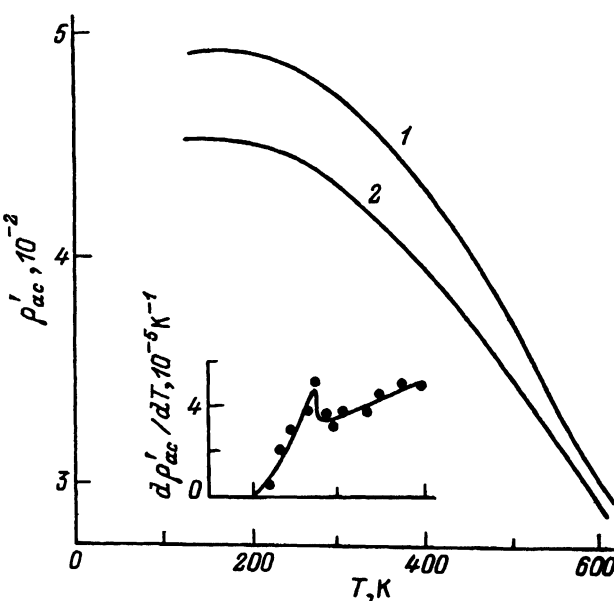


Рис. 4. Температурные зависимости ρ'_{ac} в кристалле La_2CuO_4 после отжига кристалла на воздухе (1) и в вакууме (2).

На вставке приведена зависимость производной $d\rho'_{ac}/dT$, соответствующая зависимости (1).

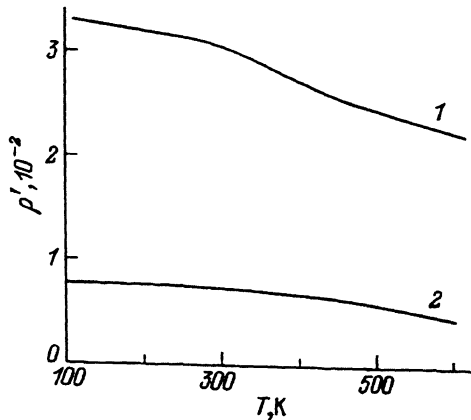


Рис. 5. Температурные зависимости ρ'_{ac} (1) и ρ'_{ab} (2) в Nd_2CuO_4 .

$T_c = 518$ K), которые проявляются как изменения производной $d\rho'_{ac}/dT$. Одна из особенностей показана на вставке на рис. 4. Мы связываем особенность при $T = T_N$ с переходом кристалла в трехмерное магнитоупорядоченное состояние, что подтверждается наблюдением при этой температуре максимума магнитной восприимчивости χ . Вторую особенность, проявляющуюся при $T_c = 518$ K, мы связываем со структурным фазовым переходом.

Температурные зависимости ρ'_{ab} исследовались также в Nd_2CuO_4 (рис. 5). Эти кристаллы при комнатной температуре являются тетрагональными, но тем не менее в нескольких из них наблюдалась небольшая величина ρ'_{ab} . Наиболее вероятной причиной этого являются, как и в случае кристаллов La_2CuO_4 , напряжения, возникающие при росте и обработке кристаллов. В Nd_2CuO_4 в температурном диапазоне от 100 до 650 K аномалий $\rho'_{ab}(T)$ не наблюдалось. Величина ρ'_{ac} при увеличении температуры плавно уменьшается от значений $\rho'_{ac} \simeq 3.3 \cdot 10^{-2}$ (100 K) до $\simeq 2.2 \cdot 10^{-2}$ (600 K).

3. Обсуждение результатов

Имеется несколько механизмов, которые могут вносить вклад в температурные изменения параметра оптической анизотропии в кристаллах типа R_2CuO_4 . Самым общим механизмом, характерным для всех кристаллов, является решеточный вклад, обусловленный фотоупругим и термооптическим эффектами [22]. Оценить фотоупругий вклад в оптическую анизотропию можно, исходя из величин тензора коэффициентов линейного расширения α_{ij} и тензора фотоупругих коэффициентов. В Nd_2CuO_4 $\alpha_{xx} \simeq 5.8 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{zz} \simeq 9.8 \cdot 10^{-6}$ [20]. Если величина фотоупругих коэффициентов $P_{ijkl} \sim 10^{-1}$ (характерная величина для кристаллов с большим фотоупругим эффектом), то оценка дает величину $d\rho'/dT \simeq 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что на порядок меньше экспериментальных значений ($5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Таким образом, одного фотоупругого механизма недостаточно для объяснения сильной температурной зависимости ρ'_{ac} и можно ожидать присутствия сильного термооптического вклада, имеющего большую величину в полупроводниковых кристаллах.

Далее, как это иллюстрируется рис. 3, имеется вклад параметра порядка структурного перехода. Имеется также вклад, связанный со свободными носителями, что подтверждается изменениями величины ρ'_{ac} после недолгого отжига кристаллов на воздухе (рис. 4). И наконец, должен иметь место магнитный вклад, обусловленный двумерным и трехмерным магнитным упорядочением [1]. Поскольку магнитная энергия кристаллов типа La_2CuO_4 обусловлена преимущественно сильным обменным взаимодействием ионов меди Cu^{2+} в плоскостях CuO_2 , характеризующимся обменным интегралом $J/K \simeq 10^3 \text{ K}$ [23,24], то двумерный (2D) магнитный вклад может быть весьма большим (возможно, $\simeq 10^{-1} - 10^{-2}$) и иметь место в широком температурном интервале от $T = 0$ до $\simeq 3-4 \text{ J/K}$ (с максимальным значением в районе $T \simeq 1.4 \text{ J/K}$) [25]. Несомненно, этот магнитный механизм должен вносить существенный вклад в температурные изменения ρ'_{ac} .

Мы проанализируем более подробно вклад в оптическую анизотропию, связанный со структурным фазовым переходом при $T_c = 512 \text{ K}$. В этом случае возможно надежное выделение этого вклада, поскольку выше T_c параметр ρ'_{ab} практически не зависит от температуры (рис. 3). При структурных фазовых переходах в большинстве случаев двупреломление квадратично зависит от параметра порядка η [3], поэтому, несмотря на то что существенный вклад в ρ'_{ab} вносит также линейный дихроизм, мы предполагали именно такую зависимость $\rho'_{ab}(\eta)$. Из экспериментальных данных следует, что в температурном интервале $\simeq 400-512 \text{ K}$ $\rho'_{ab}(T)$ изменяется по закону

$$\rho'_{ab}(T) \sim (T_c - T)^{2\beta}, \quad (5)$$

где $\beta = 0.33$. Это значение далеко от $\beta = 0.5$, следующего из теории Ландау, и близко к значениям $\beta = 0.275-0.35$, полученным из нейтронных исследований сверхструктурных рефлексов ниже T_c в нескольких кристаллах La_2CuO_4 с различными температурами структурных переходов [15,16]. Сегодня пока нельзя ответить на вопрос о том, связано ли это расхождение с исследуемыми образцами или с особенностями обработки результатов в оптических и нейтронных методах.

Температурная зависимость ρ'_{ac} в Nd_2CuO_4 отличается от La_2CuO_4 наличием перегиба в широкой области температур (300–400 K) (рис. 5), однако у нас нет оснований связывать эту особенность со структурным переходом.

Таким образом, исследования оптической анизотропии кристаллов типа R_2CuO_4 , проведенные методом отражения света, показали сильные изменения параметра оптической анизотропии для $\lambda = 633 \text{ nm}$ в зависимости от температуры, структуры, концентрации носителей. Оптическая анизотропия исследованных кристаллов на данной длине волны определяется вкладом сильного оптического перехода с переносом заряда из $2p$ -состояний иона кислорода в $3d$ -состояния ионов меди [9], поэтому высокая чувствительность оптической анизотропии к изменениям температуры или стехиометрии кристаллов свидетельствует о сильном изменении параметров перехода с переносом заряда при таких изменениях. Эти исследования показывают, что развитие метода и распространение его на другие сверхпроводники может оказаться весьма перспективным.

Авторы выражают благодарность В.И. Воронковой, предоставившей для исследования один из кристаллов La_2CuO_4 .

Работа выполнена в рамках проекта № 92096 программы ВТСП.

Список литературы

- [1] Ferre L., Gehring G.A. Rep. Progr. Phys., 5, 513 (1984).
- [2] Gehring G.A. J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. 10, 531 (1977).
- [3] Fousek J., Petzelt J. Phys. Stat. Sol. (a) 55, 11 (1979).
- [4] Arima T., Kikuchi K., Kasuya M., Koshihara S., Tokura Y., Ido T., Uchida S. Phys. Rev. B 44, 2, 917 (1991).
- [5] Tokura Y., Takagi H., Arima T., Koshihara S., Ido T., Ishibashi S., Uchida S. Physica C162-164, 1231 (1989).
- [6] Cooper S.L., Thomas G.A., Mills A.J., Sulewski P.E., Orenstein J., Rapkine D.N., Cheong S.-W., Trevor P.L. Phys. Rev. B42, 10785 (1990).
- [7] Kotz A.L., Klein W.C., Lee W.E., Giapitzakis J., Ginsberg D.M. Phys. Rev. B45, 2577 (1992).
- [8] Mc Bride J.R., Miller L.R., Weber W.H. Phys. Rev. B49, 4, 12224 (1994).
- [9] Krichevstov B.B., Pisarev R.V., Burau A., Weber H.-J., Barilo S.N., Zhigunov D.I. J. Phys.: Cond. Matter. 6, 4795 (1994).
- [10] Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М. (1981). 583 с.
- [11] Барило С.Н., Гесь А.П., Гурецкий С.А., Жигунов Д.И., Игнатенко А.А., Ломако И.Д., Лугинец А.М., Шамбалаев В.М. СФХТ 2, 138 (1989).
- [12] Barilo S.N., Zhigunov D.I., Ges A.P., Guretski S.A., Ignatenko A.A., Lomako I.D., Luginets A.M., ShambalaeV V.M. Adv. Cryog. Eng. 36A, P. 627 (1989).
- [13] Vodolazskaya I.V., Voronkova V.I., GvozdoVer R.S., Gippius A.A., Leont'eva I.N., Moshlakov V.V., Petrovskaya T.P., Yanovski V.K. Z. Anorg. Allg. Chem. 162-164, 1213 (1989).
- [14] Grande B., Muller-Buschbaum Hk., Schweizer M. Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 120 (1977).
- [15] Thurston T.K., Birgeneau R.J., Gabbe D.R., Yenssen A.P., Kastner M.A., Petters C.J., Picone P.J., Thurston T.R. Phys. Rev. B39, 4327 (1989).
- [16] Boni P., Axe J.D., Shirane G., Birgeneau R.J., Gabbe D.R., Jenssen H.P., Kastner M.A., Petters C.J., Picone P.J., Thurston T.R. Phys. Rev. B38, 185 (1988).
- [17] Johnston D.C., Sinha S.K., Jacobson A.J., Newsam J.M. Physica C153-155, 572 (1988).
- [18] Muller-Buschbaum Hk., Wollschlager W. Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 76 (1975).
- [19] Skanthakumar S., Zhang H., Clinton T.W., Li W.-H., Lynn J.W., Fisk Z., Cheong S.-W. Physica C160, 124 (1989).
- [20] Matsuda M., Yamado K., Kakurai K., Thuston T.R., Endoh Y., Midaka Y., Birgeneau R.J., Kastner M.A., Gehring P.M., Moudden A.M., Shirane G. Phys. Rev. B42, 10098 (1990).
- [21] Fujita T., Aoki Y., Maeno Y. Jap. J. Appl. Phys. 26, L368 (1987).
- [22] Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. М. (1984). 624 с.
- [23] Hayden S.M., Aeppli G., Mook H.A., Cheong S.-W., Fisk Z. Phys. Rev. B42, 10220 (1990).
- [24] Lyons K.B., Fleury P.A., Remeika J.P., Cooper A.S., Negan T.J. Phys. Rev. B37, 2353 (1988).
- [25] de Jongh L.J., Meidema A.R. Adv. Phys. 24, 1 (1974).