

© 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> λ-МОДУЛЯЦИОННЫМ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. И. Головашкин, А. Л. Шелехов

К настоящему времени опубликовано значительное число работ, в которых исследованы оптические свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В большинстве этих работ получены спектры отражения в дальнем ИК диапазоне с целью определения в первую очередь энергетической сверхпроводящей щели и фононных характеристик ВТСП. В то же время для выяснения механизма сверхпроводимости ВТСП требуется знание их электронной структуры, информация о которой может быть извлечена из результатов оптических исследований в ближней ИК, видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

В работах [1-11] проведены измерения частотной зависимости коэффициента отражения  $R(\omega)$  и эллипсометрические измерения на монокристаллах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> в указанной коротковолновой области спектра и определен ряд электронных характеристик соединения. В работах [1-6] с помощью модели Друде определены частота плазменных колебаний  $\omega_{пл}$  и время релаксации свободных носителей заряда  $\tau_c$ . Полученные в разных работах оценки весьма противоречивы. Значение плазменной частоты  $\omega_{пл}$  варьируется от 0.7 [4] до 2.8 эВ [2], а время релаксации  $\tau_c$  от  $0.04 \cdot 10^{-13}$  [3] до  $17.8 \cdot 10^{-15}$  с [1]. В работах [7, 8] для удовлетворительного описания частотной и температурной зависимости оптической проводимости вводятся время релаксации и масса носителей, зависящие от частоты. При этом найденные значения плазменной частоты также различаются ( $\omega_{пл} = 1$  эВ [7] и  $\omega_{пл} = 2.8$  эВ [8]). Одной из причин имеющегося расхождения результатов может быть неполный учет при обработке экспериментальных спектров вклада полос межзонного поглощения. Вопрос теоретического описания экспериментальных спектров и определения основных характеристик электронной структуры ВТСП нуждается, таким образом, в более тщательных как теоретических, так и экспериментальных исследованиях, в частности, оптических свойств в области межзонных переходов. Более детального изучения требуют также имеющиеся в YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> анизотропия электронной структуры и температурная зависимость электронных характеристик.

В настоящей работе в спектральном диапазоне 0.5—6 эВ измерены дисперсионные зависимости коэффициента отражения  $R(\lambda)$  и его производной по длине волны излучения  $(1/R)(dR/d\lambda)$  монокристаллов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> методом модуляции длины волны излучения  $\lambda$  (МДВ). Использование метода МДВ, обладающего высокой чувствительностью к спектральным особенностям измеряемой оптической характеристики, позволило провести тщательный анализ и обработку экспериментальных спектров. Спектры получены в атмосфере при комнатной температуре, в вакууме при  $T = 300$  К и в вакууме при  $T = T_c$ . Измерения проводились как для случая, когда вектор электрического поля  $E$  световой волны параллелен оси  $c$  кристалла, так и для случая  $E \perp c$ .

Исследовались монокристаллические образцы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x \leq 0.1$ ) с температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 92$  К при ширине перехода  $\Delta T_c \leq 2$  К и размерами  $1 \text{ мм} \times 1 \text{ мм} \times 100 \text{ мкм}$ . Образцы были выращены методом раствора—расплава в Институте кристаллографии РАН.

Экспериментальная установка представляет собой полностью автоматизированный комплекс, созданный на базе монохроматора МДР-3 и управляемый микро-ЭВМ. В процессе эксперимента практически одновременно измеряются спектры четырех сигналов  $J_0$ ,  $\Delta J_0$ ,  $J_1$  и  $\Delta J_1$ . Сигнал  $J_0$  отражает спектральную зависимость интенсивности источника излучения, чувствительности фотоприемника и влияние дисперсии других элементов установки, за исключением образца;  $\Delta J_0$  — сигнал, пропорциональный производной  $dJ_0/d\lambda$ . Соответственно сигналы  $J_1 = J_0 R$  и  $\Delta J_1 = \Delta J_0 R + \Delta R J_0$ , где  $\Delta R \sim dR/d\lambda$ , учитывают наличие образца с коэффициентом отражения  $R \equiv R(\lambda)$ . Результирующие спектры  $R(\lambda) = J_1(\lambda)/J_0(\lambda)$  и  $(1/R(\lambda))(dR/d\lambda) = \Delta J_1(\lambda)/J_1(\lambda) - \Delta J_0(\lambda)/J_0(\lambda)$  формируются в памяти ЭВМ. Следует отметить, что все четыре сигнала измеряются в одних и тех же условиях. Это позволяет получать абсолютные значения коэффициента отражения и его производной. В установке использован метод многократного суммирования отдельных записей спектра, позволяющий получать результирующие спектры с высоким отношением сигнал/шум. Измерения проводились при угле падения света на образец, близком к  $90^\circ$ . Принципиальная оптическая схема установки приведена в [12].

## 2. Результаты

На рис. 1 представлены спектры коэффициента отражения и его производной  $(1/R)(dR/d(\hbar\omega))$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $E \perp c$ ), полученные в воздухе при  $T \approx 300$  К (а), в вакууме при  $T \approx 300$  К (б), в вакууме при  $T = 89$  К (в). Хотя в используемом нами методе модулируется длина волны излучения  $\lambda$  ( $\Delta\lambda \equiv \text{const}$ ), экспериментальные результаты удобнее представлять в виде функций частоты  $\omega$  или энергии  $E = \hbar\omega$ . Чтобы отчетливо была видна структура спектров  $R(\hbar\omega)$ , на рис. 1 не показана низкочастотная часть  $R(\hbar\omega)$ , которая характеризуется монотонным ростом коэффициента отражения до 50—60% при 0.5-эВ и особенностью поглощения при 0.58 эВ, что видно из спектров производной. Эта полоса поглощения может быть обусловлена электронными межзонными переходами вблизи точки  $M$  зонной структуры [13]. Резкий край поглощения с минимумом при  $\sim 2$  эВ, присутствующий во всех спектрах, обусловлен полосой поглощения и близостью плазменной частоты  $\omega_{\text{пл}}$ . Из расчетов зонной структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [13—16] следует, что полосы поглощения в области 1.7—2.5 эВ связаны с межзонными электронными переходами из состояний вблизи уровня Ферми в частично заполненные зоны, почти плоские вершины которых превышают уровень Ферми на  $\sim 1.9$  эВ. Полоса поглощения в районе 3 эВ (рис. 1, а) связана с возбуждением электронов через диэлектрическую щель, имеющуюся в энергетическом электронном спектре [13]; при этом расстояние от уровня Ферми до ближайших свободных зон должно составлять  $\sim 3 \div 3.5$  эВ. Структура в области 5—6 эВ может быть обусловлена межзонными переходами из практически плоской зоны, расположенной непосредственно под уровнем Ферми, в верхние свободные зоны и возбуждением электронов из глубоких зон, связанных с комплексами  $\text{CuI}—\text{O1}—\text{O4}$ . Соответствующие пики в плотности электронных состояний расположены на 4 эВ ниже уровня Ферми [13, 16].

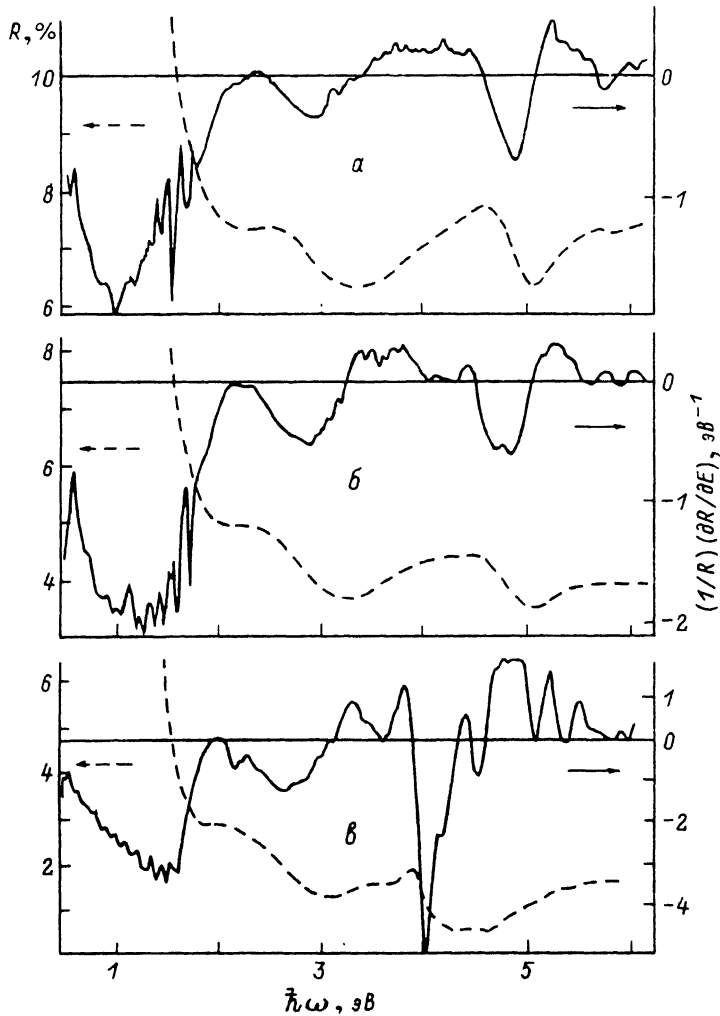
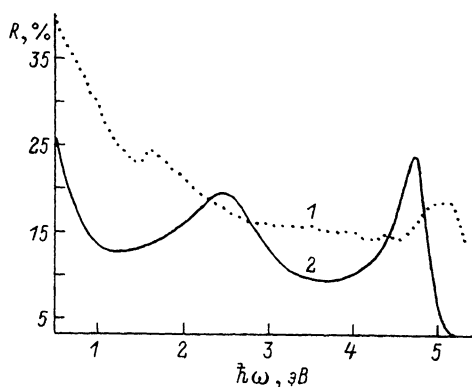


Рис. 1. Коэффициент отражения  $R(\hbar\omega)$  (штриховая линия) и его производная по  $E = \hbar\omega$  (сплошная линия) монокристалла  $\text{YBa}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$  ( $E \perp c$ ), измеренные при условиях:  $T = 300$  К, атмосфера (а);  $T = 300$  К, вакуум (б);  $T = 89$  К, вакуум (в).

При вакуумировании образца коэффициент отражения необратимо уменьшается в среднем на 2–3%, но общая форма спектра практически сохраняется (рис. 1, б). При понижении температуры до 89 К спектр претерпевает значительные изменения. Во-первых, наблюдается общее уменьшение коэффициента отражения в области 1.2–6 эВ, а во-вторых, спектральные особенности в области 2–4 эВ смещаются в сторону меньших энергий. Наиболее сильное изменение претерпевает полоса поглощения при 5 эВ. Она исчезает. Вместо нее возникает широкая полоса в районе 4.5 эВ. Такое изменение спектра при понижении температуры можно объяснить либо изменением положения уровня Ферми, либо изменением взаимного расположения энергетических зон, по крайней мере некоторых.

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость  $R(\hbar\omega)$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  для ориентации  $E \parallel c$  (1). На том же рисунке представлен спектр

Рис. 2. Коэффициент отражения монокристалла  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в случае  $E \parallel c$  (1), измеренный в атмосфере при  $T = 300$  К, и спектр  $R(\hbar\omega)$  для  $E \parallel c$  (2), рассчитанный на основе характеристик, полученных из оптических измерений керамических образцов [12].



$R(\hbar\omega)$  для  $E \parallel c$  (2), рассчитанный на основе электронных характеристик, полученных из оптических измерений на керамических образцах  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [12]. Экспериментальный спектр (рис. 2) измерен при  $T = 300$  К в атмосфере. Из-за малости отражающей поверхности образцов ( $100 \times 500$  мкм) возникли трудности с проведением низкотемпературных измерений.

### 3. Электронные характеристики

Электронные характеристики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  были получены на основе вышеприведенных экспериментальных данных с использованием алгоритмов и программ для ЭВМ, разработанных ранее. Поскольку в анизотропном кристалле, каким является  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , электронные характеристики являются тензорными величинами, наши данные позволили рассчитать их значения, относящиеся к главным осям соответствующих тензоров (перпендикулярно и параллельно оси  $c$  кристалла). При этом в плоскости  $(a, b)$  (перпендикулярно оси  $c$ ) получены средние значения характеристик без различия их по осям  $a$  и  $b$ . Для определения характеристик вдоль этих направлений нужно исследовать бездвойниковые монокристаллы. Ниже мы будем использовать термины «характеристики в плоскости  $(a, b)$ » и «характеристики вдоль оси  $c$ ». При расчетах спектры  $(1/R)(dR/d(\hbar\omega))$  аппроксимировались по методу наименьших квадратов теоретической кривой, построенной на основе модели Друде с учетом вклада электронных межзонных переходов. Считалось, что в комплексную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$ , определяющую коэффициент отражения, дают вклад свободные носители заряда в виде  $\epsilon'_e$ , межзонные переходы при энергиях  $\hbar\omega$  внутри исследованного спектрального интервала —  $\epsilon'_b$ , определяющие наблюдаемые полосы поглощения, и межзонные переходы при более высоких энергиях  $\hbar\omega > 6$  эВ, дающие вклад в действительную часть  $\epsilon'$  в виде  $\epsilon_\infty$ .

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \epsilon'_e + \epsilon'_b,$$

$$\epsilon' = \epsilon_1 + i\epsilon_2,$$

где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — действительная и мнимая части  $\epsilon'$ .

Исходя из теоретически рассчитанных распределений плотности электронных состояний [13, 14, 16] и сложности экспериментальных спектров (рис. 1), при обработке данных мы учитывали вклады девяти полос межзонного поглощения. Эти полосы поглощения отчетливо видны на рис. 1. Вклады всех полос межзонного поглощения, присутствующих в исследованной области спектра, учитывались в виде

$$\epsilon'_b = A_i^2 / (\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i),$$

Таблица 1

Электронные характеристики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в плоскости  $(a, b)$ 

Характеристика ( $E \perp c$ )	$T = 300$ К, атмосфера	$T = 300$ К, вакуум	$T = 89$ К, ваку- ум	Характеристика ( $E \perp c$ )	$T = 300$ К, атмосфера	$T = 300$ К, вакуум	$T = 89$ К, вакуум
$N_c, 10^{21} \text{ см}^{-3}$	4.8	3.7	1.9	$\hbar\omega_5, \text{ эВ}$	4.36	4.15	3.89
$\tau_c, 10^{-16} \text{ с}$	6.6	7.1	17.5	$\tau_5, 10^{-16} \text{ с}$	8.1	6.2	26
$\omega_{\text{пл}}, \text{ эВ}$	2.6	2.3	1.6	$A_5, \text{ эВ}$	0.59	0.88	0.41
$\varepsilon_\infty$	3.4	2.6	1.2	$\hbar\omega_6, \text{ эВ}$	4.7	4.62	4.54
$\hbar\omega_1, \text{ эВ}$	0.58	0.58	0.51	$\tau_6, 10^{-16} \text{ с}$	16.4	11.7	22.4
$\tau_1, 10^{-16} \text{ с}$	3.4	6.6	105	$A_6, \text{ эВ}$	0.73	0.71	0.25
$A_1, \text{ эВ}$	0.21	0.10	0.04	$\hbar\omega_7, \text{ эВ}$	4.88	4.85	5.02
$\hbar\omega_2, \text{ эВ}$	1.59	1.4	1.15	$\tau_7, 10^{-16} \text{ с}$	26.8	14.1	8.4
$\tau_2, 10^{-16} \text{ с}$	5.62	5.29	8.06	$A_7, \text{ эВ}$	0.44	0.48	1.05
$A_2, \text{ эВ}$	0.95	0.83	0.58	$\hbar\omega_8, \text{ эВ}$	5.72	5.51	5.83
$\hbar\omega_3, \text{ эВ}$	2.71	2.59	2.36	$\tau_8, 10^{-16} \text{ с}$	19.8	16.3	15.4
$\tau_3, 10^{-16} \text{ с}$	4.13	4.14	3.85	$A_8, \text{ эВ}$	0.4	0.27	0.61
$A_3, \text{ эВ}$	1.41	1.3	1.42	$\hbar\omega_9, \text{ эВ}$	6.2	5.82	5.6
$\hbar\omega_4, \text{ эВ}$	3.05	2.84	3.61	$\tau_9, 10^{-16} \text{ с}$	17	7.9	16.4
$\tau_4, 10^{-16} \text{ с}$	4.36	5.34	6.21	$A_9, \text{ эВ}$	0.45	0.55	0.67
$A_4, \text{ эВ}$	0.77	0.63	1.1				

где  $\omega_i$  и  $A_i$  — величины, отражающие положение и интенсивность полосы межзонного поглощения;  $\tau_i = 1/\gamma_i$  — время релаксации соответствующего осциллятора. Полученные в результате обработки экспериментальных спектров характеристики электронной структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в плоскости  $(a, b)$  приведены в табл. 1, где  $N_c$  и  $\tau_c$  — концентрация и время релаксации квазисвободных носителей заряда. Масса носителей считалась равной массе свободного электрона. Получено хорошее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей  $R(\hbar\omega)$  и  $(1/R)(dR/d(\hbar\omega))$ . На рис. 3 кривые  $(1/R)(dR/d(\hbar\omega))$ , построенные на основе параметров табл. 1, сравниваются с соответствующими экспериментальными данными. Следует отметить, что если на рис. 3 видно некоторое расхождение между экспериментальными и расчетными зависимостями, то между соответствующими кривыми  $R(\hbar\omega)$  различия практически нет. Рассчитанные на основе полученных электронных характеристик дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  в плоскости  $(a, b)$  приведены на рис. 4, 5. Значения частот плазменных колебаний  $\omega_{\text{пл}}$ , рассчитанные по формуле  $\omega_{\text{пл}}^2 = 4\pi e^2 N_c / m_c$ , приведены в табл. 1 и отражают изменение концентрации носителей заряда при изменении внешних условий. Как видно из рис. 4, значения частоты  $\omega_{\text{пл}}$ , при которой  $\text{Re } \varepsilon'$  обращается в нуль для  $T = 300$  К, атмосфера,  $T = 300$  К, вакуум и  $T = 89$  К, вакуум, соответственно равны 0.78, 0.82 и 1.18 эВ. Эти величины значительно отличаются от приведенных в табл. 1 частот  $\omega_{\text{пл}}$ , что связано с влиянием на  $\varepsilon'$  вклада электронных межзонных переходов. Как следует из табл. 1, значения  $N_c$  и соответственно  $\omega_{\text{пл}}$  при низкой температуре меньше, чем  $N_c$  и  $\omega_{\text{пл}}$  при  $T = 300$  К. Значение частоты  $\omega_{\text{пл}}$  при низкой температуре, равное 1.18 эВ, превышает величину 0.82 эВ, полученную для условий  $T = 300$  К, вакуум, хотя в последнем случае концентрация носителей больше. Этот эффект связан с изменением положения полос межзонного поглощения и значительным увеличением времени релаксации носителей с понижением температуры.

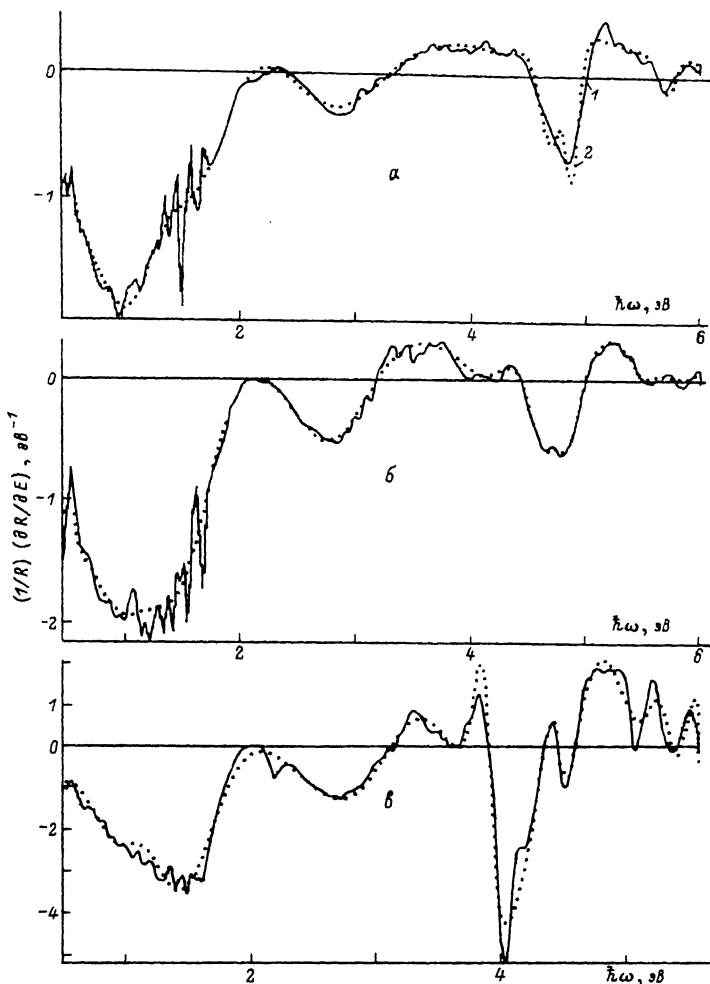


Рис. 3. Экспериментальная (1) и рассчитанная на основе данных табл. 1 (2) частотные зависимости  $d(\ln R)/d(\hbar\omega)$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $E \perp c$ ) для  $T = 300$  К, атмосфера (а),  $T = 300$  К, вакуум (б),  $T = 89$  К, вакуум (в).

На рис. 6 показана функция электронных энергетических потерь  $F(\hbar\omega) = \text{Im}(-1/\epsilon')$ , рассчитанная на основе данных табл. 1. Максимальное значение функции  $F(\hbar\omega)$  принимает вблизи частоты  $\tilde{\omega}_{\text{пл}}$ . Положения основного максимума 1.22, 1.32 и 1.34 эВ соответствуют условиям: атмосфера,  $T = 300$  К; вакуум,  $T = 300$  К; вакуум,  $T = 89$  К. Следует отметить, что положение максимума функции  $F(\omega)$  не совпадает точно со значением  $\tilde{\omega}_{\text{пл}}$ . Этот эффект объясняется малостью величины  $\tilde{\omega}_{\text{пл}}$  (т. е. малостью  $N_2$ ) и сильным изменением  $\epsilon_2(\omega)$  вблизи  $\tilde{\omega}_{\text{пл}}$ .

В табл. 2 приведены характеристики электронной структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  для ориентации  $E \parallel c$ . На рис. 7 показана экспериментальная зависимость  $R(\hbar\omega)$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  для  $E \parallel c$  (1) и спектр  $R(\hbar\omega)$ , полученный в результате обработки экспериментальных данных (2). Функция электронных энергетических потерь  $F(\hbar\omega)$ , действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, рассчитанные на основе данных табл. 2, представлены на рис. 8.

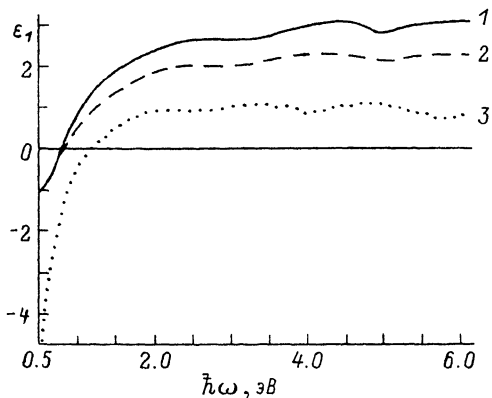


Рис. 4. Дисперсионная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $E \perp c$ ) при  $T = 300$  К, атмосфера (1),  $T = 300$  К, вакуум (2),  $T = 89$  К, вакуум (3).

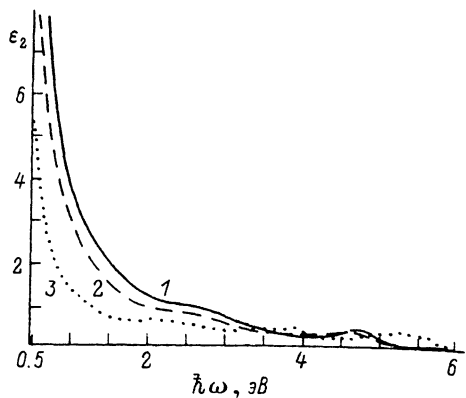


Рис. 5. Дисперсионная зависимость мнимой части  $\epsilon''$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $E \perp c$ ) при  $T = 300$  К, атмосфера (1),  $T = 300$  К, вакуум (2),  $T = 89$  К, вакуум (3).

#### 4. Обсуждение результатов

Данные, полученные в настоящей работе для монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , свидетельствуют о заметном изменении коэффициента отражения в коротковолновой области спектра как при понижении температуры, так и при вакуумировании образцов. Важную роль в обоих случаях играет изменение концентрации носителей заряда.

1. При вакуумировании образца в нем, по крайней мере в поверхностных слоях, уменьшается содержание кислорода, причем вакансии образуются главным образом в цепочках  $\text{Cu}-\text{O}$ . При этом уровень Ферми несколько возрастает, что приводит к уменьшению плотности электронных состояний вблизи  $E_f$  и соответствующему уменьшению концентрации носителей. По данным работы [16], для  $x = 0$  плотность состояний  $N(E_f) = 1.13$  сост./эВ·атом  $\text{Cu}$ . Для  $x = 0.1$ , что соответствует исследованным нами монокристаллам,  $N(E_f) = 0.87$  сост./эВ·атом  $\text{Cu}$  и уровень Ферми смещен относительно его положения при  $x = 0$  на  $0.05$  эВ. Этой плотности состояний соответствует концентрация носителей заряда  $4.8 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$  (табл. 1). Концентрации  $3.7 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$ , полученной для условий  $T = 300$  К (вакуум), соответствует  $N(E_f) = 0.67$  сост./эВ·атом  $\text{Cu}$  [16], смещение уровня Ферми равно  $0.06$  эВ. Т. е. вакуумирование образца приводит к смещению уровня Ферми на  $\sim 0.01$  эВ и увеличению  $x$  на  $0.02$  ( $x = 0.12$ ).

Последняя оценка получена исходя из предположения, что смещение уровня Ферми пропорционально  $x$ . Приведенные оценки свидетельствуют о высокой чувствительности  $N(E_f)$ , а следовательно, и концентрации носителей заряда к концентрации кислородных вакансий в образце. Так, изменение  $x$  на  $0.02$  приводит к уменьшению  $N_c$  с  $4.8 \cdot 10^{21}$  до  $3.7 \cdot 10^{21}$  см $^{-3}$ . Как уже отмечалось в

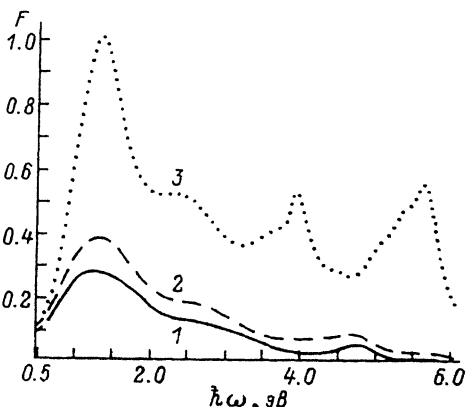


Рис. 6. Функция электронных энергетических уровней  $F(\hbar\omega)$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $E \perp c$ ) при  $T = 300$  К, атмосфера (1),  $T = 300$  К, вакуум (2),  $T = 89$  К, вакуум (3).

Таблица 2

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

Характеристика	$T = 300 \text{ К, атмосфера}$	Характеристика	$T = 300 \text{ К, атмосфера}$
$N_e, 10^{21} \text{ см}^{-3}$	2.9	$\hbar\omega_2, \text{ эВ}$	2
$\tau_e, 10^{-16} \text{ с}$	12	$\tau_2, 10^{-16} \text{ с}$	3.6
$\omega_{\text{пл}}, \text{ эВ}$	2	$A_2, \text{ эВ}$	3.3
$\varepsilon_\infty$	3.3	$\hbar\omega_3, \text{ эВ}$	4
$\hbar\omega_1, \text{ эВ}$	0.9	$\tau_3, 10^{-16} \text{ с}$	2.3
$\tau_1, 10^{-16} \text{ с}$	8	$A_3, \text{ эВ}$	4.7
$A_1, \text{ эВ}$	1.7	$\hbar\omega_4, \text{ эВ}$	5
		$\tau_4, 10^{-16} \text{ с}$	9
		$A_4, \text{ эВ}$	2.8

начале статьи, в литературе имеется большой разброс в данных для  $\omega_{\text{пл}}$ . Этот факт, как видно из сделанных выше оценок, может быть связан с небольшими различиями в  $x$  исследованных разными авторами образцов. Уменьшение концентрации кислорода приводит также к размыванию в первую очередь энергетических зон, связанных с орбиталями комплексов  $01-\text{Cu}1-04$  и  $01-\text{Cu}1-01$ , которые, в частности, выходят на поверхность Ферми. Из табл. 1 видно, что при вакуумировании образца положение полос № 2, 4, 5, 8 изменяется на одну и ту же величину 0.2 эВ в сторону низких энергий. Это свидетельствует о том,

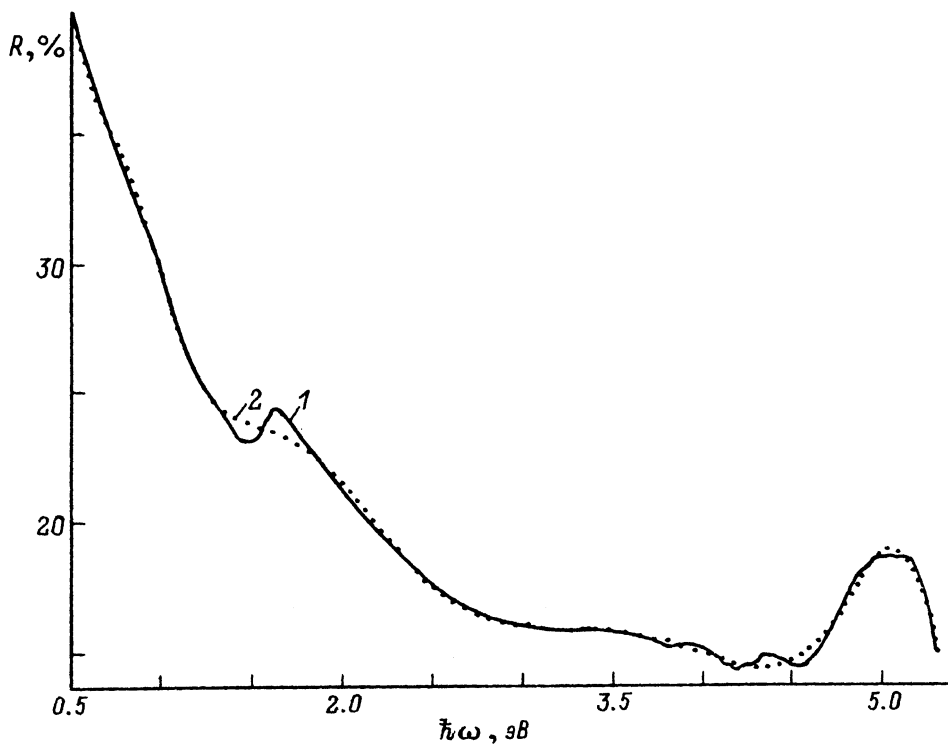


Рис. 7. Экспериментальная (1) и полученная на основе данных табл. 2 (2) зависимости  $R(\hbar\omega)$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при  $E \parallel c$ .



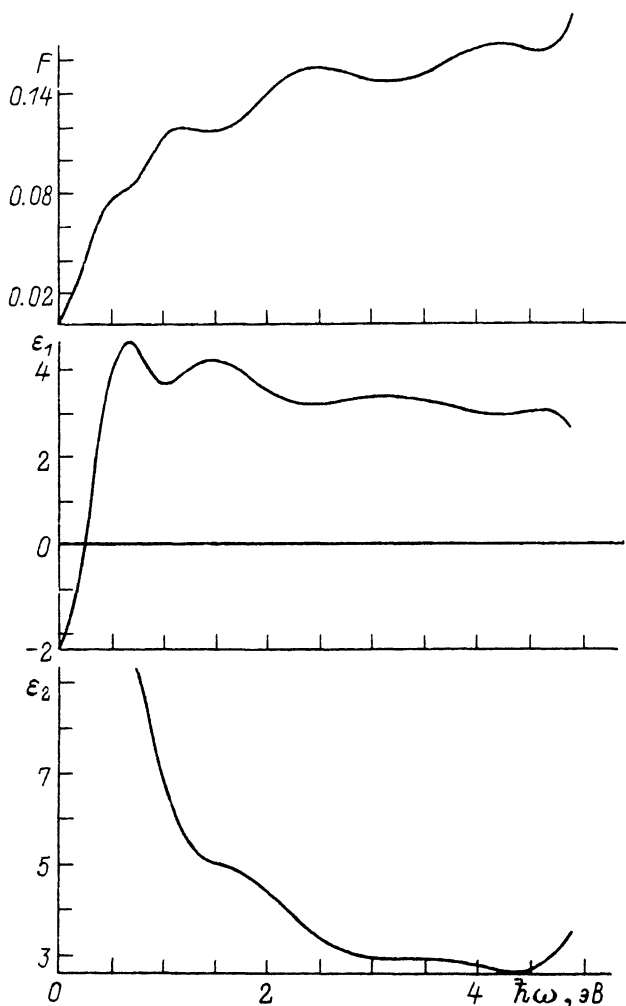


Рис. 8. Дисперсионные зависимости функции энергетических потерь  $F$ , действительной и мнимой частей  $\epsilon'$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .

что по крайней мере конечные состояния межзонных переходов, дающих вклад в эти полосы поглощения, принадлежат зонам, связанным с комплексами  $01-\text{Cu}1-01$ . Смещение полосы № 3 меньше и обусловлено доминирующим вкладом в эту полосу переходов между зонами, имеющими другую природу. Полосы № 6 и 7 практически не смещаются и обусловлены переходами между зонами, не связанными с орбиталями комплексов  $01-\text{Cu}1-04$  и  $01-\text{Cu}1-01$ .

Таким образом, вакуумирование является удобным методом наблюдения за изменениями электронных характеристик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , происходящими при уменьшении концентрации кислорода, на одном и том же образце.

2. При понижении температуры до 89 К ( $T < T_c$ ) наблюдалось заметное уменьшение коэффициента отражения в области  $\hbar\omega > 2$  эВ и изменение структуры спектра, что свидетельствует о существенных изменениях в энергетическом электронном спектре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Из табл. 1 следует, что общее уменьшение коэффициента отражения обусловлено в первую очередь температурным уменьшением концентрации свободных носителей заряда  $N_c$ . Такое уменьшение  $N_c$

связывается с изменением времени релаксации носителей заряда. Величина  $\tau_c$  при низкой температуре значительно увеличивается. Это свидетельствует об уменьшении размытия соответствующих энергетических зон. Поскольку, как это предсказывается в ряде работ (см., например, [13]), уровень Ферми расположен вблизи пика плотности электронных состояний (на склоне пика), то при температурном уменьшении ширины зон плотность электронных энергетических состояний вблизи  $E_f$  может уменьшаться, что и приведет к уменьшению концентрации свободных носителей и соответственно коэффициента отражения. Изменение положения уровня Ферми может привести и к изменению формы спектра  $R(\omega)$ .

3. Однако имеются основания полагать, что изменение спектра  $R(\hbar\omega)$  связано в основном с фазовым переходом вблизи  $T_c$ . Ряд экспериментов [17] указывает на то, что при понижении температуры до  $T \approx T_c$  в ВТСП происходит фазовый переход, который может быть связан с упорядочением кислородной подсистемы. Поскольку кислородные состояния формируют энергетические зоны, выходящие на поверхность Ферми, при таком фазовом переходе должно происходить значительное перераспределение плотности состояний вблизи  $E_f$ , что будет проявляться в изменении оптического спектра. Этим, в частности, может объясняться неоднородное изменение величин  $\tau_i$ .

4. При переходе в сверхпроводящее состояние электронная структура образца меняется и в связи с появлением сверхпроводящей энергетической щели  $\Delta$ . В ВТСП эта щель может достигать значительных величин; например, для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в плоскости  $(a, b)$   $2\Delta \approx 6 kT_c$ . И хотя величина  $2\Delta$  по «оптическим» масштабам невелика, в ВТСП появление щели  $2\Delta$  может радикально изменять оптический спектр. В сверхпроводящем состоянии с возникновением уровня «куперовских» пар (если такие вообще существуют в ВТСП), т. е. основного состояния сверхпроводника, интенсивность межзонных переходов, имеющих в качестве начальных состояния вблизи уровня Ферми, должна возрасти. Структура оптического спектра таких переходов (без учета других полос поглощения) будет отражать только распределение плотности электронных состояний в верхних свободных зонах. Если такие переходы дают заметный вклад в общую величину поглощения, то уменьшение коэффициента отражения при  $T < T_c$  может быть связано с увеличением интенсивности соответствующих межзонных переходов.

Исчезновение при низкой температуре полосы № 4 при 2.8 эВ (табл. 1) и возникновение интенсивной полосы поглощения при 3.6 эВ можно объяснить и изменением взаимного расположения уровня Ферми и практической плоской зоны, расположенной вблизи  $E_f$  и дающей резкий пик в распределение плотности электронных энергетических состояний. Эта зона, например, может быть занята при  $T = 300$  К и оказаться свободной при низкой температуре. Такое изменение взаимного расположения уровня Ферми и плоской зоны может быть связано, как уже отмечалось, с фазовым переходом, обусловленным упорядочением кислородных вакансий. В этом случае при низкой температуре становятся возможными электронные переходы из глубоких зон в ставшую свободной плоскую зону вблизи  $E_f$ .

5. В диапазоне энергий 0.5—2 эВ на экспериментальных спектрах (рис. 1) наблюдается сложная структура. Можно указать семь особенностей, которые отчетливо видны на спектрах производной  $(1/R)(dR/d(\hbar\omega))$ . Эти слабые полосы практически не заметны на спектрах  $R(\hbar\omega)$  и не учитывались в процессе обработки экспериментальных данных. Их положение почти не меняется при вакуумировании и понижении температуры образца. Эти довольно слабые особенности могут быть связаны с межзонными переходами в симметричных точках зоны Бриллюэна и между почти параллельными небольшими участками частично заполненных зон вблизи их точек пересечения с уровнем Ферми.

6. Как уже отмечалось, в табл. 1, 2 приведены значения концентрации свободных носителей заряда  $N_c$  при массе носителя, равной массе свободного электрона. Поскольку во все выражения явлений переноса входит отношение  $N_c/m_c$ , то изменение этого отношения можно отнести как к концентрации (т. е. вводя эффективную концентрацию носителей  $N_c$  при массе носителя, равной массе свободного электрона), так и к массе носителя (т. е. вводя эффективную массу  $m^*$  при концентрации, определяемой валентностью). Оба определения эквивалентны. Если вместо  $m_c$  ввести эффективную массу носителя  $m^*$ , то для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при условиях  $T = 300$  К, атмосфера величина  $m^* = 19m_c$  (при концентрации носителей, равной валентной).

Здесь же необходимо отметить, что в использованном нами приближении в друдеском члене  $\varepsilon'$  величины  $N_c$  (или  $m^*$ ) и  $\tau_c$  считались не зависящими от частоты. Хотя имеются предположения [18], что модель Друде с постоянными коэффициентами неадекватно описывает оптические данные для ВТСП, она вполне годится как разумное приближение [19]. Более того, говоря о непригодности модели Друде, нужна известная осторожность, так как из-за сложности электронной структуры в ВТСП могут иметь место низкочастотные межзонные переходы.

7. Как видно из рис. 1, 2, анизотропия электронной структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  отчетливо проявляется в оптических свойствах. Спектры  $R(\hbar\omega)$ , измеренные в одинаковых условиях для случаев  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ , существенно отличаются как по структуре, так и по величине коэффициента отражения. Значительно отличаются и характеристики свободных носителей, рассчитанные из экспериментальных данных и приведенные в табл. 1, 2. В частности, следует отметить, что, хотя концентрация носителей заряда, полученная для случая  $E \parallel c$ , существенно меньше соответствующей величины в плоскости ( $a, b$ ), коэффициент отражения, измеренный в первом случае, превышает коэффициент отражения, измеренный во втором случае, более чем в два раза в области  $\hbar\omega > 2$  эВ. Этот факт объясняется тем, что зонная структура для плоскости ( $a, b$ ) допускает большее число разрешенных межзонных переходов, которые дают значительный вклад в оптическое поглощение в указанной области спектра и уменьшают коэффициент отражения в случае  $E \perp c$ .

8. Наличие в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  сильной температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда  $N_c$  в проводящих плоскостях, проявляющееся в оптических спектрах, вполне согласуется с результатами исследования температурной зависимости эффекта Холла, полученными в работе [20]. Приведенные в табл. 1 значения  $N_c$ , равные  $3.7 \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300$  К и  $1.9 \text{ см}^{-3}$  при  $T = 89$  К, не противоречат величинам  $2.7$  и  $1.9 \text{ см}^{-3}$ , определенным по данным работы [20] для примерно тех же температур (последнее значение получено для температуры  $T > T_c$ ). Отметим, что существуют более радикальные модели для интерпретации факта сильной температурной зависимости электронных характеристик ВТСП [21]. Теория, которая объяснила бы всю совокупность данных, полученных для электронной структуры ВТСП, к сожалению, пока отсутствует.

В заключение авторы благодарят А. Ф. Гончарова за предоставление монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

#### Список литературы

- [1] Tanner D. B., Timusk T. // Mod. Phys. Lett. B. 1989. V. 3. N 3. P. 189—194.
- [2] Wang X., Nanba T., Ikezawa M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 12. P. L2023—L2025.
- [3] Timusk T., Herr S. L., Kamaras K. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6683—6688.
- [4] Bozovic I., Char K., Joo S. J. B., Kapitulnik A. et al. // Prus. Rev. B. 1988. V. 38. N 7. P. 5077—5080.
- [5] Schlesinger Z., Collins R. T., Kaiser D. L., Holtzberg F. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 59. N 17. P. 1958—1961.
- [6] Wang X., Nanba T., Ikezawa M. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 10. P. L1913—L1916.

- [7] Thomas G. A., Orenstein J., Rapkine D. H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 11. P. 1313—1416.
- [8] Collins R. T., Schlesinger Z., Holtzberg F. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6571—6574.
- [9] Махнев А. А., Номерованная Л. В., Кириллова М. М. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 3. С. 491—497.
- [10] Nichol A. C., Pratt F. L., Hayes W. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V 6. N 3. P. 403—408.
- [11] Humlicek J., Garriga M., Cardona M. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V 66. N 10. P. 1071—1075.
- [12] Головашкин А. И., Крайская К. В., Шелехов А. Л. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 175—185.
- [13] Mattheiss L. F., Hamann D. R. // Solid St. Comm. 1987. V 63. N 5. P. 395—399.
- [14] Herman F., Kasowski R. V., Hsu M. Y. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 13. P. 6904—6914.
- [15] Fujiwara T., Hatsugai Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 5. P. L716—L718.
- [16] Massidda S., Yu J., Freeman A. J., Koelling D. D. // Phys. Lett. 1987. V. A122. N 3. P. 198—202.
- [17] Головашкин А. И. // Краткие сообщения по физике (ФИАН). Специальный выпуск. 1991.
- [18] Timusk T., Tanner D. B. // Physical properties of high temperature superconductors / Ed. D. M. Ginsberg. World scientific, Singapore, 1989.
- [19] Bozovic I. // Phys. Rev. 1990. V. B42. N 4. P. 1969—1984.
- [20] Forgo L., Raki M., Ayache C. et al. // Physica. 1988. C. 153—155. P. 1357—1358.
- [21] Головашкин А. И., Иваненко О. М., Мицен К. В. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 8. С. 82—87.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
25 мая 1992 г.