

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КЕРАМИК

А.И. Головашкин, А.Б. Журкин, К.В. Крайская, А.Л. Шелехов

В спектральном диапазоне 1 – 4 эВ измерена дисперсионная зависимость коэффициента отражения $R(\omega)$ керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_{1,8}Ba_{0,2}CuO_{4-y}$, $La_{1,83}Ba_{0,17}CuO_4$. При понижении температуры от 300 до 77 К обнаружено уменьшение почти в два раза абсолютных значений коэффициента отражения и изменение структуры спектра $R(\omega)$. Показано, что с понижением температуры происходит изменение электронной структуры, которое может быть связано с изменением концентрации и характера распределения кислорода в кристаллах.

Исследование оптических свойств металлооксидных керамик представляет интерес с точки зрения изучения их электронной структуры, роли кислорода и элементного состава в формировании их свойств. В данной работе измерены дисперсионные зависимости коэффициента отражения $R(\omega)$ и его производной по длине волны излучения керамик Y-Ba-Cu-O и La-Ba-Cu-O в спектральной области 1 – 4 эВ. Образцы готовились по стандартной технологии [1] и представляли собой поликристаллические диски диаметром 15 и толщиной 2 мм с характерным размером гранул 1 – 10 мкм. В качестве исходных материалов использовались окиси бария, меди, иттрия или лантана. Исследовались образцы составов: $La_{1,83}Ba_{0,17}CuO_4$, $Y_{1,8}Ba_{0,2}CuO_{4-y}$ и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние (по середине перехода) образца $La_{1,83}Ba_{0,17}CuO_4$ $T_C = 29$ К, образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $T_C = 93$ К при ширине перехода $\Delta T_C \cong \cong 2$ К. Рентгеноструктурный анализ образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ показал наличие в них только одной фазы, соответствующей орторомбической структуре, с параметрами решетки $a = 3,823$ Å, $b = 3,887$ Å, $c = 11,686$ Å. Эти образцы обладали полным диамагнетизмом при $T \cong 80$ К. Образец $Y_{1,8}Ba_{0,2}CuO_{4-y}$ многофазный.

Оптические измерения проводились на автоматизированной установке, использующей принцип модуляции длины волны излучения λ и позволяющей практически одновременно измерять $R(\lambda)$ и $d(\ln R(\lambda))/d\lambda$. Принципиальная оптическая схема установки показана на рис. 1. В положении I поворачиваемой части оптической системы одновременно измеряются спектр J_0 , отражающий спектральную зависимость интенсивности источника излучения, чувствительности фотоприемника и т. д., и спектр ΔJ_0 , пропорциональный

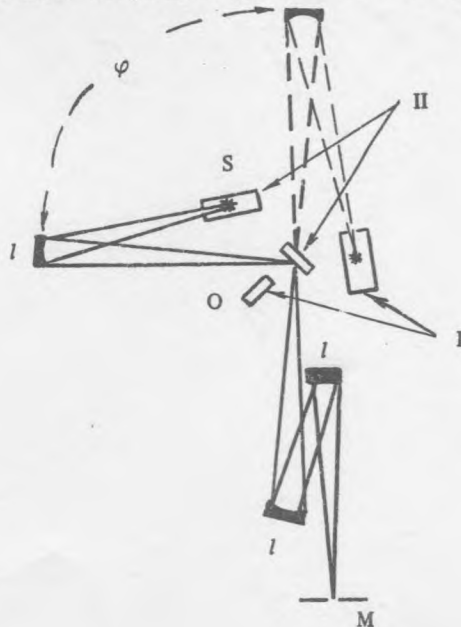


Рис. 1. Оптическая схема установки: О – образец, I – зеркала, М – входная щель монохроматора, φ – угол поворота системы, S – источник излучения.

производной J_0 по λ . В положении II измеряются спектры $J_1 = J_0 R$ и соответственно ΔJ_1 . При этом в оптическую схему не вносятся никаких дополнительных элементов. В качестве модулятора используется вибрирующее зеркало, помещенное внутри монохроматора перед выходной щелью. Спектры $R(\lambda)$ и $d(\ln R)/d\lambda$ формируются в памяти микроЭВМ. Применение такой схемы, а также метода накопления сигнала [2] позволяют получить информацию с точностью $\sim 1\%$ даже для образцов с коэффициентом отражения в несколько процентов.

На рис. 2 представлены спектры $R(\omega)$ четырех исследованных образцов, измеренные при температуре $T = 300$ К. Спектры образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ № 1 и № 2 имеют практически одинаковую структуру (несколько отличались лишь абсолютные значения R) и характеризуются наличием довольно резкого края поглощения с минимумом при 1,98 эВ и полосой поглощения в районе 3,5 эВ. Наблюдается также тонкая структура с минимумами при 2,38, 2,63 и 3,13 эВ. Особенности в $R(\omega)$ соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ связаны, по нашему мнению, с электронными переходами между зонами, образованными состояниями 3d меди и 2p кислорода [3]. Спектр $R(\omega)$ лантановой керамики (рис. 2) характеризуется слабо выраженной полосой поглощения при 3 эВ и тонкой структурой с минимумами при 1,97, 2,14, 2,4 и 3,38 эВ.

Для образца $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ № 2 проведены низкотемпературные измерения. Спектр $R(\omega)$ этого образца, измеренный при $T \approx 77$ К, представлен на рис. 3. Там же точками показан спектр $R(\omega)$ образца, отогретого до комнатной температуры. С понижением температуры величина R уменьшается почти в два раза и существенно меняется структура спектра.

Такое изменение $R(\omega)$ при понижении температуры можно объяснить анизотропией электронных характеристик керамики. Из измерений температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ в различных направлениях монокристалла известно, что ρ_{\parallel} в направлении, параллельном оси с кристалла, с понижением температуры возрастает. Зависимость $\rho_{\perp}(T)$ в направлениях, перпендикулярных оси с, имеет металлический характер. При этом вблизи T_c отношение $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ может принимать значения для разных образцов от 10 до 500 [4]. Такая анизотропия в электросопротивлении должна проявляться и в оптических характеристиках. Возрастание ρ_{\parallel} с понижением температуры обусловлено, в частности, уменьшением соответствующей концентрации электронов проводимости $N_{e\parallel}$, что должно также приводить к уменьшению коэффициента отражения от поверхности монокристаллов керамики, для которых электрический вектор световой волны параллелен оси с. Должен уменьшаться и полный коэффициент отражения керамики $R = (1/3)R_{\parallel} + (2/3)R_{\perp}$, где R_{\parallel} и R_{\perp} — коэффициенты отражения кристаллов, для которых электрический вектор световой волны соответственно параллелен и перпендикулярен оси с. Это выражение для R справедливо в предположении, что монокристаллы в образце имеют случайную ориентацию. Отметим, что при пониже-

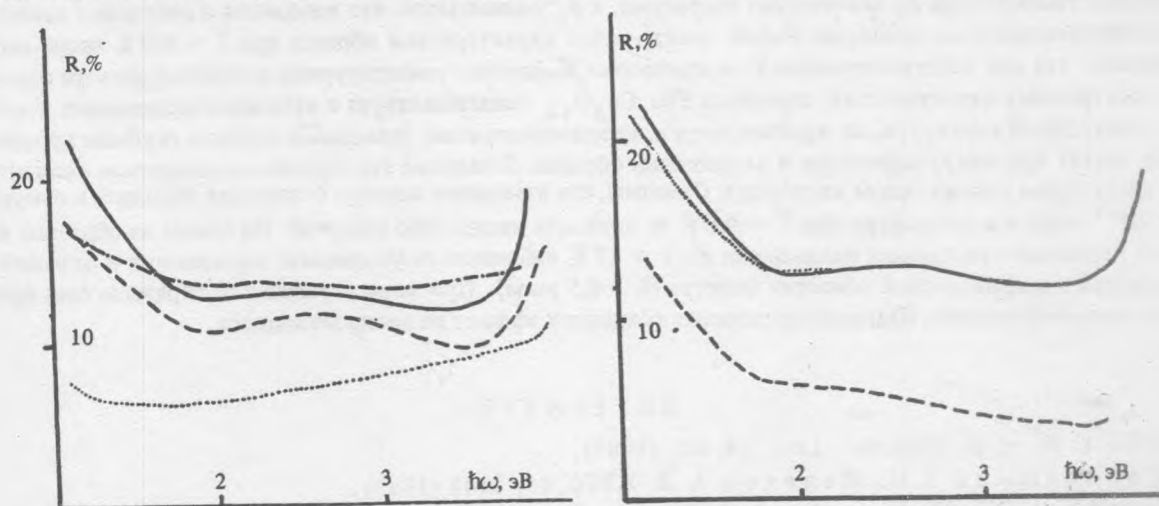


Рис. 2. Коэффициент отражения при $T = 300$ К образцов $Y_1,8Ba_{0,2}CuO_{4-y}$ (точки), $La_{1,83}Ba_{0,17}CuO_4$ (штрих-пунктир), $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (сплошная № 2 и пунктир № 1).

Рис. 3. Коэффициент отражения образца $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ № 2 при $T = 300$ К (сплошная) и $T = 77$ К (пунктир). Точками показан спектр образца при $T = 300$ К после отогрева.

нии температуры керамики, помещенной в вакуум, происходит не только уменьшение концентрации $N_{e\parallel}$, то есть практически увеличение степени локализации электронов проводимости в проводящих плоскостях, но и более сложное изменение всей электронной структуры керамики. Об этом свидетельствует изменение структуры спектра $R(\omega)$ при понижении температуры, а также не полное ее восстановление после отогрева.

Таблица 1

Электронные характеристики $YBa_2Cu_3O_{7.6}$

T, K	$N_{e\parallel}$, 10^{21} см^{-3}	$\tau_{e\parallel}$, 10^{-16} с	$\epsilon_{0\parallel}$	$N_{e\perp}$, 10^{21} см^{-3}	$\tau_{e\perp}$, 10^{-16} с	$\epsilon_{0\perp}$	$E_{g\perp}$, эВ	ρ_{\parallel} , $10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	ρ_{\perp} , $10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$
300	3,3	4	8,8	7,4	4	3,3	2,6	2,6	1,15
≈ 77	0,5	4	1,6	6	0,6	2,9	2	16,2	1,0

По спектрам образца $YBa_2Cu_3O_{7.6}$ № 2, приведенным на рис. 3, оценены некоторые электронные характеристики этого соединения для $T = 300$ и 77 К. Спектр $R(\omega)$ аппроксимировался по методу наименьших квадратов теоретической кривой, построенной на основе модели Друде и модели межзонного поглощения, развитой в [2], с использованием соотношения $R = (1/3)R_{\parallel} + (2/3)R_{\perp}$. Считалось, что в R_{\parallel} дают вклад только внутризонные электронные переходы, а в R_{\perp} как внутризонные, так и межзонные. Такое предположение сделано по аналогии с результатами теоретических расчетов [5] для лантановой керамики, так как зонные структуры лантановой и иттриевой керамик весьма схожи. Вклад от высокоэнергичных электронных переходов учитывался введением в диэлектрическую проницаемость постоянного слагаемого (для соответствующих направлений $\epsilon_{0\parallel}$ и $\epsilon_{0\perp}$). Значения полученных характеристик приведены в табл. 1, где $N_{e\parallel}$, $\tau_{e\parallel}$ и $N_{e\perp}$, $\tau_{e\perp}$ — концентрации и времена релаксации электронов проводимости соответственно для параллельного и перпендикулярного оси с направлений, $E_{g\perp}$ — энергетическое положение полосы поглощения. Там же приведены найденные по электронным характеристикам значения ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} . Величины ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} , полученные для $T \approx 77$ К, относятся к нормальному состоянию образца при этой температуре. Видно, что с уменьшением температуры ρ_{\parallel} значительно возрастает, а ρ_{\perp} уменьшается, что находится в согласии с известными экспериментальными данными. Расчет электронных характеристик образца при $T = 300$ К после отогрева показал, что они восстанавливаются не полностью. Найденное температурное изменение спектра отражения и электронных характеристик керамики $YBa_2Cu_3O_{7.6}$ свидетельствует о наличии определенных изменений в электронной структуре, по крайней мере поверхностного слоя (толщиной порядка глубины проникновения света) при вакуумировании и охлаждении образца. Возможно это связано с изменением концентрации и характером упорядочения кислорода. Отметим, что измерения спектра отражения образцов в вакууме $\sim 10^{-2}$ торр и в атмосфере при $T = 300$ К не показали каких-либо различий. На одном из образцов иттриевой керамики при первом охлаждении до $T \approx 77$ К наблюдалось увеличение поглощения в большей части видимой и инфракрасной областях спектра ($\lambda > 0,5$ мкм). При этом отраженный образцом свет приобрел сине-голубой оттенок. При последующих охлаждениях эффект не воспроизводился.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chu C. W. et al. Phys. Rev. Lett., 58, 405 (1987).
2. Головашкин А. И., Шелехов А. Л. ЖЭТФ, 84, 2141 (1983).
3. Mattheiss L. F., Hamann D. R. Solid St. Comm., 63, 395 (1987).
4. Макаренко И. Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 47, 52 (1988).
5. Мазин И. И. и др. Письма в ЖЭТФ, 47, 94 (1988).

Поступила в редакцию 13 июля 1988 г.