

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ CuO

А.А. Самохвалов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков,  
В.А. Груверман, Б.А. Гижевский, Н.М. Чеботаев

В спектрах поглощения монокристаллов антиферромагнитного полупроводника CuO в области 0,08 – 1,50 эВ обнаружены особенности, природа которых обсуждена в связи с известными спектрами ВТСП на основе CuO и спектрами 3d-антиферромагнитных диэлектриков.

В свойствах высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе CuO существенную роль играют связи Cu—O—Cu. С целью изучения характера этих связей исследованы спектры отражения и поглощения монокристаллов CuO в области 0,08 – 1,50 эВ на автоматизированном спектрометре ИКС-21. Как известно<sup>1, 2</sup>, в ВТСП в этом диапазоне наблюдается полоса поглощения и световой проводимости (0,3 – 0,5 эВ), которая может быть связана с электронными возбуждениями, ответственными за сверхпроводимость<sup>2 – 4</sup>. Оптические свойства CuO исследовались лишь в одной работе<sup>5</sup>, в которой приведен спектр отражения поликристаллического образца CuO, в области энергий, меньших 0,08 эВ (фононный спектр).

Монокристаллы CuO размером 8 × 3 × 2 мм выращивались из раствора в расплаве. Типичные значения параметров моноклинной кристаллической решетки CuO  $a = 4,77 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,88 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,00 \text{ \AA}$ . Угол между осями  $a$  и  $c$   $99,5^\circ$ . По результатам рассеяния нейтронов<sup>6</sup> CuO является антиферромагнетиком ( $T_N = 230 \text{ K}$ ) со сложной магнитной структурой. Антиферромагнитная связь в цепочках Cu—O—Cu образует угол  $146^\circ$ , между ближайшими соседними ионами Cu связь ферромагнитна. Кристаллы полировались вдоль плоскости (110), в которой лежит ось  $c$ .

Электросопротивление монокристаллов CuO при комнатной температуре вдоль оси  $c$  составляет  $10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и к 100 К возрастает до  $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Анизотропия сопротивления при 293 К  $\rho_{\perp c} / \rho_{\parallel c} = 1,7$ . Энергия активации  $\epsilon_a$  вблизи 293 К равна для разных образцов 0,12 – 0,16 эВ. Около 190 К зависимость  $\lg \rho(1/T)$  имеет отчетливый излом, при этом  $\epsilon_a$  при охлаждении возрастает до 0,28 – 0,30 эВ и остается неизменной до 100 К. Все образцы CuO имеют дырочную проводимость и низкую подвижность носителей заряда ( $< 0,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ).

Спектр отражения (вставка к рис. 1) типичен для полупроводника в области между межзонным и решеточным поглощением. В спектрах поглощения (рис. 1) монокристалла CuO наблюдается полоса поглощения при  $0,220 \pm 0,004 \text{ эВ}$ . На эту полосу накладываются фононные повторения с энергией  $\sim 0,02 \text{ эВ}$  ( $\sim 160 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующей низкоэнергетической фононной полосе, наблюдавшейся в спектрах CuO,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>5</sup> и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ <sup>7</sup> и испытывающей в последнем соединении смягчение при переходе в сверхпроводящее состояние. Полоса поглощения при  $0,086 \pm 0,003 \text{ эВ}$ , фононные повторения которой наблюдаются, разделяется со своим первым повторением лишь в поляризованном свете

( $E \perp c$  или  $E \parallel c$ ), и, возможно, связана с внутрицентровым переходом в ионе Cu (без переноса заряда).

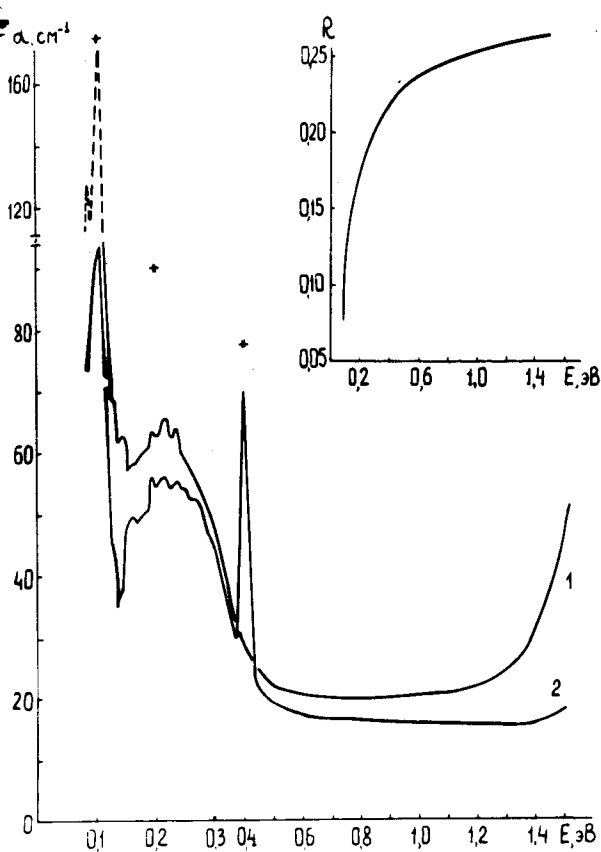


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла CuO при 1 – 293 К, 2 – 80 К. Пунктир – в поляризованном свете  $E \parallel c$ . На вставке – спектр отражения

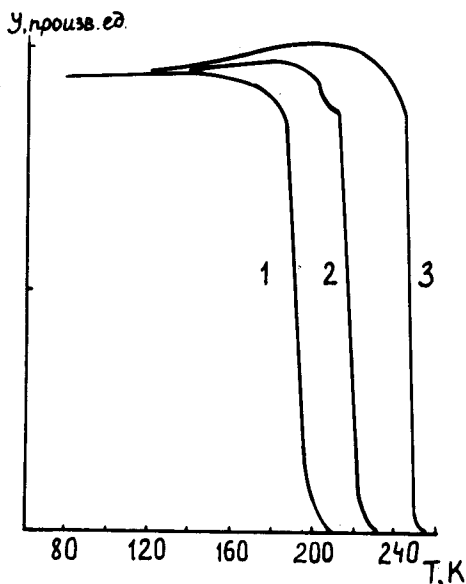


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности полосы при 0,40 эВ в магнитном поле  $H = 1$  кЭ. 1 –  $H = 0$ , 2 –  $H \perp c$ , 3 –  $H \parallel c$

В области полосы при 0,22 эВ обнаружен значительный линейный дихроизм для поляризации света вдоль и перпендикулярно оси  $c$ , достигающий  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/\alpha \approx 30\%$ , что указывает на электродипольный характер перехода. По виду спектра и имея в виду зависимость  $\rho(T)$ , можно заключить, что порог примесного поглощения составляет  $\sim 0,14$  эВ. Эта величина близка к энергии активации электросопротивления. Температурная зависимость пропускания при 0,14 эВ следует зависимости  $\rho(T)$  с изломом около  $\sim 190$  К. Характер анизотропии поглощения ( $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ ) вблизи полосы совпадает с характером анизотропии электропроводности. Расчет световой проводимости  $\sigma$  показал полосу  $\sigma$ , совпадающую с полосой поглощения при 0,22 эВ. Таким образом видна корреляция оптических и электрических свойств, свидетельствующая о связи полосы при 0,22 эВ с проводимостью. Вследствие сильной гибридизации  $d^9$ -состояний  $\text{Cu}^{2+}$  с кислородной валентной зоной, проводимость с малой подвижностью носителей заряда и наличие соответствующего оптического перехода являются, по-видимому, следствием переноса заряда  $d^9 - d^{10}L$  (где  $L$  – дырка на кислороде)<sup>8</sup>. Энергия переноса заряда, оцененная из фотоэмиссионных данных<sup>9</sup> для  $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_2\text{CuO}_{4-y}$  ( $T_c = 34$  К) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,69}$  ( $T_c = 90$  К) составляет 0,4 эВ и 0,5 эВ, соответственно, что совпадает с энергиями наблюдаемых оптических переходов в

этих соединениях. Таким образом, в  $\text{CuO}$  как и в ВТСП, имеются носители заряда с малой подвижностью <sup>1</sup>.

В спектре поглощения  $\text{CuO}$  ниже  $T_N$  резко возникает узкий пик при  $0,40 \pm 0,01$  эВ с полушириной  $0,04$  эВ. Положение линии в зависимости от температуры в пределах погрешности не меняется. Температура появления пика зависит от приложенного магнитного поля (рис. 2). Интенсивность пика зависит от способа охлаждения и интервала времени между измерениями. Например, когда после измерений температурной зависимости интенсивности пика при нагреве образца (в поле или без него), образец снова охлаждался от температуры чуть выше  $T_N$ , то пик уменьшался или не наблюдался совсем. Для повторного наблюдения пика после нагрева образца до комнатной температуры требуется время порядка суток. Известно <sup>10</sup>, что в оптических спектрах  $3d$ -антиферромагнитных диэлектриков в области магнитного упорядочения появляются новые линии — экситон-магннного или фонон-магннного поглощения. Для того, чтобы предположить, что полоса при  $0,40$  эВ является одной из двух указанных выше, необходимо, чтобы энергия магнгона в  $\text{CuO}$  составляла не менее  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ . В спектре рамановского рассеяния в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  <sup>11</sup> обнаружена полоса двухмагннного рассеяния при  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$  ( $0,37$  эВ) с полушириной  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  ( $0,12$  эВ), связанная с двухразмерными спиновыми флуктуациями выше  $T_N$ , в частности при  $300 \text{ К}$  ( $T_N = 240 \text{ К}$  — температура Нееля трехмерного антиферромагнитного порядка). В  $\text{CuO}$  также возможен низкоразмерный магнетизм, однако, появление пика в  $\text{CuO}$  только ниже  $T_N = 230 \text{ К}$ , вероятно, с этим не связано. Резкая температурная зависимость интенсивности пика, долговременная релаксация интенсивности могут указывать на образование магнитного полярона около кислородной вакансии, т. е. локального ферромагнитного образования в антиферромагнитной трехмерной матрице <sup>12</sup>. Взаимодействие между спинами кислородной вакансии и ионов  $\text{Cu}$  в связи  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  приводит к параллельному выстраиванию спинов ионов меди. Магнитное поле сравнительно небольшой напряженности (до  $1 \text{ кЭ}$ ) способствует этому процессу, сдвигая температуру появления пика в область более высоких температур. Влияние поля существенно анизотропно. Так в магнитном поле параллельном оси  $c$  полоса поглощения существует вплоть до  $T = 250 \text{ К}$ , при которой остался лишь ближний антиферромагнитный порядок. Энергетическая разница между полосами  $0,22$  эВ и  $0,40$  эВ —  $0,18$  эВ совпадает с добавкой к энергии активации электросопротивления, появляющейся при магнитном упорядочении.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о близком соответствии оптических свойств  $\text{CuO}$  и оксидных ВТСП на основе  $\text{CuO}$ . В последних сильное друдевское поглощение коллективизированными носителями заряда не всегда позволяет выявить оптическим методом особенности, четко наблюдаемые в  $\text{CuO}$ . Таким образом  $\text{CuO}$  является важным объектом для выяснения природы ВТСП и роли антиферромагнетизма.

#### Литература

1. Самохвалов А.А., Чеботаев Н.М., Лошкарев Н.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, **47**, 338.
2. Kamaras K., Porter C.D., Doss M.G. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **59**, 919.
3. Wachter P., Degiorgi L. Sol. St. Comm., 1988, **66**, 211.
4. Geserich H.P., Scheiber G., Creek J. et al. Europhys. Lett., 1988, **6** (3), 277.
5. Degiorgi L., Kaldis E., Wachter P. Physica C, 1988, **153** — **155**, 657.
6. Forsyth J.B., Brown P.J., Wanklyn B.M. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1988, **21**, 2917.
7. Bonn D.A., O'Reilly A.H., Greedan J.E. et al. Phys. Rev. B, 1988, **37**, 1574.
8. Zaanen J., Sawatzky G.A., Allen J.W. Phys. Rev. Lett., 1985, **55**, 418.
9. Fujimori A., Takayama/Muromachi E., Uchida Y. et al. Phys. Rev. B, 1987, **35**, 8814.
10. Еременко В.В., Беляева А.И. УФН, 1969, **98**, 27.

11. *Lyons K.B., Fleury P.A., Remeika J. et al. Phys. Rev., 1988, 37, 2353.*

12. *Нагаев Э.Л. Письма в ЖЭТФ, 1967, 6, 484.*

Институт физики металлов

Уральское отделение Академии наук СССР

---

Поступила в редакцию

16 марта 1989 г.