

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{La}_2\text{CuO}_4$

И.И.Мазин, Е.Г.Максимов, С.Н.Рашкеев,

С.Ю.Саврасов, Ю.А.Успенский

Из "первых принципов" рассчитываются электронная структура и оптические спектры соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в тетрагональной фазе. Показано, что все основные особенности наблюдаемого спектра отражения объясняются в рамках традиционного зонного подхода.

Измерение частотной зависимости коэффициента отражения света  $R(\omega)$  от поверхности поликристаллических образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>1–4</sup> дали ряд неожиданных результатов (см. рис. 1).

Во-первых, были найдены два резких падения  $R(\omega)$  (плазменных края, далее ПК) при  $\hbar\omega \approx 0,08$  эВ и  $\hbar\omega \approx 0,8$  эВ. Во-вторых, наблюдаются слабые осцилляции  $R(\omega)$ , связанные с оптическими фононами, а также аномально сильная особенность фононного типа при  $\hbar\omega \approx 0,07$  эВ (обычно даже в очень плохих металлах фононный вклад с трудом заметен на фоне большой внутризонной диэлектрической проницаемости). Восстановленная с помощью соотношений Крамерса – Кронига диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  обнаруживает наличие сильного поглощения с энергией  $\hbar\omega \approx 0,5$  эВ, что противоречит вычисленной "из первых принципов" зонной структуре  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>5–7</sup>. В связи с этим в ряде

работ был сделан вывод о неприменимости обычной зонной картины для этого соединения и о существовании в нем особых многоэлектронных низкоэнергетических возбуждений. Следует сразу отметить, что сильно анизотропное соединение  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  не может быть описано единственной ДП  $\epsilon(\omega)$  и необходимо рассматривать матрицу ДП  $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ . Как известно, для тетрагональных кристаллов два диагональных элемента этой матрицы совпадают и отличны от третьего,  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$ . Связь же  $R(\omega)$  и  $\epsilon(\omega)$  существенно нелинейна ( $R = |\sqrt{\epsilon} - 1| / (\sqrt{\epsilon} + 1)|^2$ ), так что применение изотропной процедуры Крамерса – Кронига к  $R(\omega)$ , снятым на поликристаллических образцах с сильной локальной анизотропией некорректно, а получаемая в результате подобной процедуры  $\epsilon(\omega)$  не является усредненной по поляризациям ДП, а вообще лишена физического смысла.

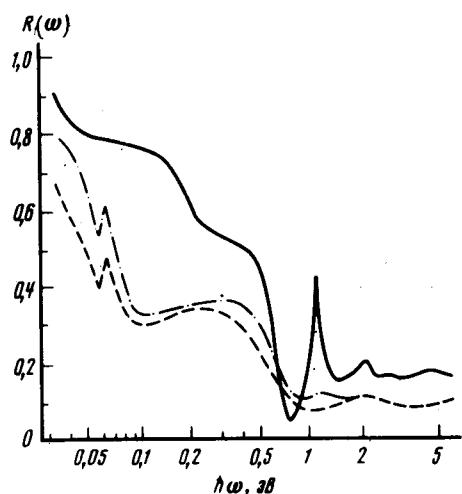


Рис. 1

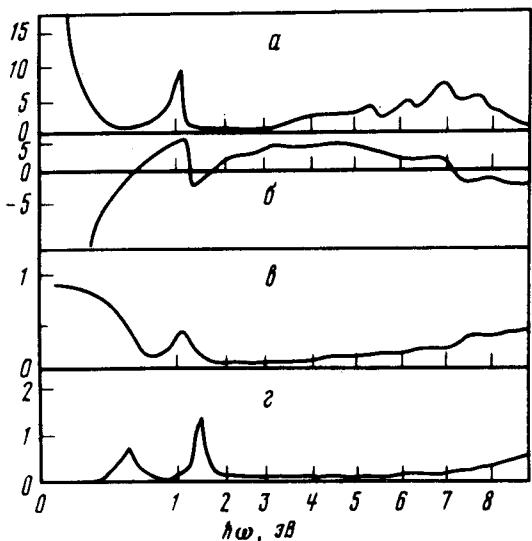


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные и расчетные кривые коэффициента отражения в поликристаллическом образце:  
— расчет, - - - эксперимент <sup>1</sup>, - · - · - эксперимент <sup>4</sup>

Рис. 2. Оптические характеристики для поляризации  $E \perp c$ : а –  $\epsilon_2(\omega)$ , б –  $\epsilon_1(\omega)$ , в –  $R(\omega)$ , г –  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$

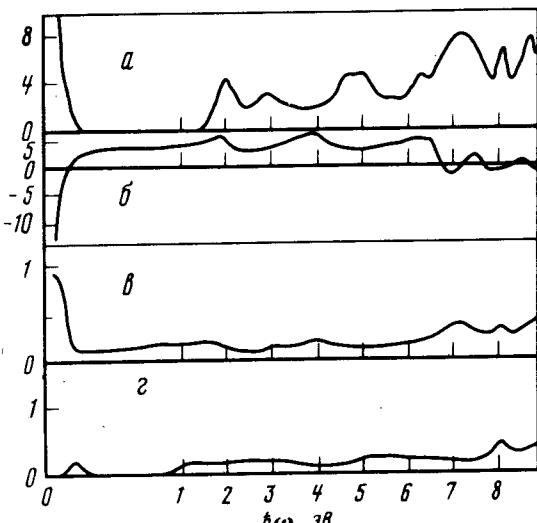


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для поляризации  $E \parallel c$

С целью разобраться в сложившейся ситуации мы провели расчет оптических спектров монокристаллов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в тетрагональной фазе. Вычислялись диагональные элементы тензора  $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  ( $\epsilon^{\parallel}$  и  $\epsilon^{\perp}$ ), описывающие отклик на электромагнитное поле с поляризацией  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ , соответственно ( $c$  – оптическая ось). Расчет основывался на зонной структуре, полученной традиционным образом<sup>7</sup>. Методика описана нами ранее в<sup>8</sup>. Как будет видно из дальнейшего, результаты расчета практически полностью описывают отмеченные выше особенности наблюдаемых спектров  $R(\omega)$  без привлечения специфических многоэлектронных эффектов.

При анализе наших результатов обращает на себя внимание различие в положении ПК: при  $E \parallel c$  его энергия равна 0,2 эВ, а при  $E \perp c$  – 0,6 эВ (рис. 2, 3). Такая разница обусловлена прежде всего различием скоростей электронов вдоль и поперек слоев. Согласно формуле Друде:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{inter}(\omega) - \tilde{\omega}_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma)], \quad (1)$$

где  $\epsilon_{inter}$  – вклад в  $\epsilon$  от межзонных переходов, а  $\tilde{\omega}_p^2 = [4\pi e^2 N(E_F)/v_\alpha^2]/\Omega m$  ( $v_\alpha = v_\parallel, v_\perp$  – проекция скорости Ферми,  $m$  – масса электрона,  $\Omega$  – объем элементарной ячейки,  $N(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми.). Для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$   $\tilde{\omega}_p^\perp = 1,86$  эВ,  $\tilde{\omega}_p^\parallel = 0,44$  эВ,  $\hbar\gamma^\perp \approx \hbar\gamma^\parallel = 0,064$  эВ (это отвечает сопротивлениям  $\rho_\perp \approx 1,5 \cdot 10^2$  и  $\rho_\parallel \approx 2,4 \cdot 10^3$  мкОм·см)  $\epsilon_{inter}^\parallel(\omega = 0) = 3,9$  и  $\epsilon_{inter}^\perp(\omega = 0) = 6,5$ . В обоих направлениях  $\perp c$  и  $\parallel c$  уменьшение  $R(\omega)$  совпадает с  $\epsilon_1(\omega) \approx 0$  и с максимумом  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$ , т. е. является действительно ПК. За счет дополнительной поляризации, обусловленной межзонными переходами,  $\epsilon_{inter}(\omega = 0) \neq 1$  и энергия ПК оказывается заметно меньше, чем  $\tilde{\omega}_p$ . Отметим также, что из-за квазидвумерности кристалла энергия  $\tilde{\omega}_p^\parallel$  крайне мала по величине и очень чувствительна к деталям расчета. По этой причине для частоты ПК в направлении  $\parallel c$  мы можем гарантировать только правильный порядок величины, тогда как ошибки в определении положения остальных особенностей, по нашим оценкам, не превышают 10%. Другое следствие квазидвумерности состоит в том, что частота ПК в направлении  $\parallel c$ , соответствующая нулю  $\epsilon_1^\parallel(\omega)$ , аномально низка и попадает в область фононных частот. Таким образом, вклад обычного фона с частотой, близкой к частоте ПК, будет особенно ярко заметен на фоне  $\epsilon_1(\omega) \approx 0$ , откуда можно сделать вывод, что наблюдающаяся на поликристаллах чрезвычайно сильная фононная особенность при  $\hbar\omega \approx 0,07$  эВ ( $\approx 550$  см $^{-1}$ ) отвечает оптически активному фонону с поляризацией  $e \parallel c$ .

Особенности  $R(\omega)$  при более высоких частотах обусловлены, в основном, межзонными переходами. Сильный максимум  $\epsilon_2^\perp(\omega)$  при  $\hbar\omega = 1,2$  эВ вызван поляризацией атомов Cu и  $O_{ab}$  (атомы O, лежащие в проводящих слоях). В  $k$ -пространстве эти переходы локализуются в окрестности поверхности Ферми. Ниже и выше этого максимума  $\epsilon_1^\perp(\omega)$  проходит через нуль, а  $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$  имеет пики. Соответственно,  $R_\perp(\omega)$  имеет при  $1,0 \lesssim \hbar\omega \lesssim 1,7$  эВ сильный подъем, как бы зажатый между двумя ПК. Интересно, что для  $E \parallel c$  эта группа электронных переходов практически отсутствует. Зато здесь есть максимум  $\epsilon_2^\parallel(\omega)$  при  $\hbar\omega \sim 2-3$  эВ, связанный с возбуждением атомов La и, в меньшей степени, Cu, который, в свою очередь, отсутствует в  $\epsilon_2^\perp(\omega)$ . При более высоких энергиях электронные переходы как для  $E \perp c$ , так и  $E \parallel c$  вызваны возбуждением атомов La. Роль атомов O<sub>c</sub> во всей рассмотренной спектральной области очень мала, и в первом приближении ею можно пренебречь.

В печати пока не было сообщений об измерении оптических спектров монокристаллов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ; в то же время некорректная интерпретация поликристаллических измерений вызвала к жизни ряд гипотез, связывающих феномен сверхпроводимости в этой системе с якобы существующим при  $\hbar\omega \sim 0,5$  эВ электронным возбуждением. В связи с этим мы проведем сравнение рассчитанных нами кривых с экспериментами на поликристаллах. Сделаем естественное предположение, что отдельные кристаллиты ориентированы совершенно хаотично.

ки и в поликристалле  $R(\omega) \approx 2/3 R^\perp(\omega) + 1/3 R^{\parallel}(\omega)$ . Полученная при этом расчетная кривая  $R(\omega)$  изображена на рис. 1. Главный вывод, который можно сделать из сравнения расчета с экспериментом, состоит в том, что все характерные особенности экспериментальной кривой полностью объяснимы в рамках обычной зонной картины; между расчетной и экспериментальной кривой имеются определенные количественные различия; нижний ПК в расчете оказался на 0,12 эВ выше, чем в эксперименте, что, по-видимому, связано с упоминавшейся неточностью в вычислении  $\tilde{\omega}_p^{\parallel}$ . В расчете не учитывалась межзонная релаксация, благодаря которой пик в  $R(\omega)$  при  $\hbar\omega \sim 1,2$  эВ превратился в эксперименте в ступеньку со слабо выраженным наплытом. На конец, трудности приготовления зеркальной поверхности керамических образцов приводят к занижению абсолютной величины  $R(\omega)$ . Заметим, что уменьшение  $\tilde{\omega}_p^{\parallel}$  на 0,1 – 0,15 эВ и введение межзонной релаксации с частотой  $\hbar\gamma_{inter} \sim 0,25$  эВ приводит к практически полному совпадению расчета с экспериментом (конечно, без учета фононов).

Таким образом, видно, что вывод о наличии пика в  $\epsilon_2(\omega)$  в области  $\hbar\omega \sim 0,5$  эВ является ошибочным и связан с некорректной обработкой усредненной кривой  $R(\omega)$ . Единственное нефоновое возбуждение в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  в низкоэнергетической области – классический плазмон в направлении оси  $c$ . Крайне маловероятно, что этот плазмон играет какую-то особую роль в механизме сверхпроводимости в этой системе.

Дополнение: после того, как настоящая статья была направлена в печать, нам стало известно о препринте японской группы под рук. Дж. Танака, в котором сообщается об измерении коэффициента отражения монокристаллов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и делается вывод об отсутствии пика в  $\epsilon_2(\omega)$  при  $\hbar\omega \sim 0,5$  эВ.

#### Литература

1. Geserich H.P., Schliber G., Renken B. Sol. St. Comm., 1987, **63**, 657.
2. Schlesinger Z., Collins R.T., Shafer M.W. Phys. Rev., 1987, **B35**, 7232.
3. Tanaka J., Shimizu M., Kamiya K., Shimada M., Tanaka M. Jap. J. App. Phys., 1987, **26**, 1009.
4. Herr S.L., Kamaraas K., Porter C.D., Doss M.G. et al. Phys. Rev., 1987, **B36**, 733.
5. Mattheiss L.F. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 1028.
6. Yu J., Freeman A.S., Xu Y.-H. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 1035.
7. Мазин И.И., Максимов Е.Г., Рашикес С.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, приложение.
8. Мазин И.И., Максимов Е.Г., Рашикес С.Н., Успенский Ю.А. ЖЭТФ, 1986, **90**, 1092.