Физика низких температур, 1995, т. 21, № 9, с. 912–916 УДК 538.945

О природе аномалий инфракрасного поглощения в малых частицах высокотемпературных сверхпроводников

А. Я. Бланк

Радиоастрономический институт НАН Украины, Украина, 310002, г. Харьков, ул. Краснознаменная, 4

Э. А. Пашицкий

Институт физики НАН Украины, Украина, 252650, г. Киев, пр. Науки, 46

Статья поступила в редакцию 9 марта 1995 г., после переработки 11 мая 1995 г.

Инфракрасное (ИК) поглощение в ансамбле малых частиц высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе слоистых купратных металлооксидных соединений (МОС) рассмотрено в квазистатическом приближении с учетом сильной анизотропии диэлектрической проницаемости отдельных частиц. Показано, что анизотропия эффективных масс и плазменных частот носителей тока в частицах приводит к появлению двух резонансных полос поглощения в ближней и дальней ИК областях. Рассчитанные положения максимумов хорошо согласуются с экспериментом. Наблюдаемое отсутствие отражения ИК излучения от слоя малых частиц объясняется предложенным механизмом возбуждения собственных мод дипольных колебаний носителей тока в малых частицах ВТСП.

Інфрачервоне (ІЧ) поглинання у ансамблі малих частинок шаруватих купратних металевооксидних сполук (МОС) розглянуто у квазістатичному наближені з урахуванням сильної анізотропії діелектричної проникності окремих частинок. Показано, що анізотропія ефективних мас та плазмових частот носіїв струму у частинках приводить до появи двох резонансних смуг поглинання у близькій та далекій ІЧ областях. Розраховані положення резонансів ІЧ поглинання у малих частинках, що мають форму сплющених еліпсоїдів, добре узгоджуються з експериментом. Спостережену експериментально відсутність відбиття ІЧ випромінювання від шару малих частинок з'яснено розглянутим механізмом збудження власних мод дипольних коливань носіїв струму в малих частинках ВТНП.

1. Во многих экспериментальных работах по исследованию ИК поглощения в малых частицах купратных МОС, выполненных в последнее время (см., например, [1,2]), обнаружены два широких максимума поглощения в ближней ($\omega \gtrsim 9\,000$–$12\,000\ \text{см}^{-1}$) и дальней ($\omega \lesssim 2\,000$–$4\,000\ \text{см}^{-1}$) областях ИК излучения. Наблюдаемые пики поглощения многие авторы пытались объяснить различными собственными механизмами поглощения в купратных МОС, для которых характерно отклонение частотной зависимости оптической проводимости в ИК диапазоне от закона Друде [3–5]. Однако частотные, температурные и концентрационные зависимости ИК поглощения в малых частицах купратных МОС не получили в указанных работах однозначной интерпретации.

Описываемые аномалии ИК поглощения в малых частицах ВТСП сопровождаются практически полным отсутствием отражения ИК излучения от слоя малых частиц, впрессованных в диэлектрик KBr. Этот факт также не нашел адекватного объяснения в цитируемых работах.

В настоящей работе показано, что наблюдаемые аномалии ИК поглощения и одновременное отсутствие когерентного отклика ансамбля малых частиц могут быть обусловлены резонансным возбуждением собственных мод дипольных колебаний в малых частицах ВТСП с учетом сильной анизотропии эффективных масс и плазменных частот носителей тока в слоистых купратных МОС. В рамках анизотропной модели Друде удается объяснить наблюдавшуюся в [1,2] корреляцию между концентрационными и температурными зависимостями омического сопротивления керамических образцов купратных МОС и величиной низкочастотного максимума в ИК поглощении субмикронных частиц, полученных путем измельчения этих образцов, а также получить правильный порядок величин для частот максимального поглощения в малых частицах разных типов купратных МОС.

2. Как известно [6,7], для описания высокочастотных свойств малых металлических частиц размерами меньше длины волны электромагнитного поля в вакууме и толщины скин-слоя в массивном металле применимо квазистатическое приближение без учета эффектов пространственной диспер-

© А. Я. Бланк, Э. А. Пашицкий, 1995

сии. При этом собственные моды дипольных колебаний электронов проводимости в малых частицах определяются плазменной частотой металла ω_p, фактором деполяризации f, зависящим от формы частицы, а также диэлектрической проницаемостью (ДП) внешней среды ε_e.

Резонансное электромагнитное поглощение и рассеяние на собственных модах металлических частиц, имеющих форму вытянутых эллипсоидов, рассматривались в [8–10]. Однородные колебания электронов проводимости в таких частицах характеризуются собственной частотой $\omega_f = \omega_p f^{1/2}$, где $f < 1$ — фактор деполяризации вдоль большой оси эллипсоида, пропорциональный квадрату отношения малой и большой полуосей эллипсоида [6].

В работах [9,10] было показано, что возбуждение собственных дипольных мод в малых частицах с достаточно большим разбросом по величине фактора деполяризации с некоторой функцией распределения $g(f)$ приводит к практически полному поглощению электромагнитных волн в широком интервале длин волн при аномально малом коэффициенте отражения (порядка нескольких процентов). При этом для сильно вытянутых частиц (нитевидной формы), для которых $f \ll 1$, частота электродипольных колебаний сдвигается в длинноволновую область ($\omega_f \ll \omega_p$).

Переходя к рассмотрению электромагнитного поглощения в малых частицах ВТСП, следует отметить, что характерной отличительной особенностью ВТСП материалов является значительная анизотропия энергетического спектра носителей тока. Хорошо известно, что в монокристаллах слоистых купратных МОС типа La(Ba,Sr)CuO, YBaCuO, BiSrCaCuO и др. благодаря квазидвумерности электронного спектра и сильной анизотропии эффективных масс носителей тока (делокализованных дырок в двумерных ($2D$) слоях CuO_2) статическая и ВЧ проводимости являются также сильно анизотропными. В квазистатическом приближении это соответствует сильной анизотропии тензора длинноволновой ДП, продольная и поперечная компоненты которого (относительно кристаллографической оси С, перпендикулярной слоям) могут быть представлены в стандартном для модели Друде виде:

$$\varepsilon_{\parallel,\perp}(\omega) = \varepsilon^0_{\parallel,\perp} - \omega^2_{p\parallel,\perp} / \omega(\omega + i\nu_{\parallel,\perp}) , \quad (1)$$

где $\omega_{o\parallel,\perp}$ и $\nu_{\parallel,\perp}$ — продольные и поперечные значения плазменной частоты и эффективной частоты столкновений свободных носителей; $\varepsilon^0_{\parallel,\perp}$ — соответствующие компоненты ДП решетки. Здесь для простоты рассматривается одноосная анизотропия ДП, характерная для слоистых купратных МОС типа La(Ba,Sr)CuO и BiSrCaCuO. В монокристаллах $YBa_2Cu_3O_7$ без двойникования благодаря упорядоченным одномерным ($1D$) цепочкам CuO существуют также анизотропия проводимости и ДП в плоскости слоев, однако последняя относительно невелика и в дальнейшем не учитывается.

Особенность малых частиц купратных МОС, полученных путем механического измельчения гранул керамических образцов, заключается в том, что слоистые кристаллиты должны раскалываться преимущественно на плоские частицы, форма которых может быть с хорошей точностью аппроксимирована сплюснутым эллипсоидом вращения. При этом малая ось эллипсоида c направлена вдоль кристаллографической оси С, а большие оси лежат в плоскости ab слоистого кристалла, т.е. главные оси тензора ДП совпадают с осями эллипсоида, что существенно упрощает рассмотрение задачи о взаимодействии электромагнитного поля с анизотропной частицей.

3. Сечение электромагнитного поглощения σ отдельной малой частицей определяется как отношение поглощаемой мощности электромагнитного поля к падающему потоку [6]:

$$\sigma = 4\pi \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} (\mathbf{P} \cdot \vec{\mathcal{E}}^*) / |\mathbf{E}|^2 , \quad (2)$$

где $\mathbf{P}$ — вектор поляризации малой частицы (в расчете на единицу объема); $\vec{\mathcal{E}}$ — действующее электрическое поле внутри частицы; $\mathbf{E}$ — комплексная амплитуда поля падающей волны; ω — частота волны. При условии совпадения оси c анизотропии ДП эллипсоидальной малой частицы с малой осью сплюснутого эллипсоида вращения для сечения поглощения (2) произвольно ориентированной частицей в среде с изотропной ДП ε_e получаем выражение

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c} \left[A_{\parallel}(\omega) \cos^2\theta + A_{\perp}(\omega) \sin^2\theta \right] , \quad (3)$$

где

$$A_{\parallel,\perp}(\omega) = \frac{\operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel,\perp}(\omega)[\varepsilon_e - f_{\parallel,\perp}(\varepsilon_e - 1)]}{\left\{\varepsilon_e + f_{\parallel,\perp}[\operatorname{Re} \varepsilon_{\parallel,\perp}(\omega) - \varepsilon_e]\right\}^2 + \left\{f_{\parallel,\perp} \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel,\perp}(\omega)\right\}^2} , \quad (4)$$

θ — угол между осью анизотропии и направлением поля $\mathbf{E}$; $f_{\parallel,\perp}$ — продольный и поперечный факторы деполяризации [6].

Для системы с малой плотностью случайно ориентированных частиц с разным отношением продольных и поперечных размеров следует произвести усреднение сечения (3) по углу θ и по факторам деполяризации, как это сделано в [9,10].

Из выражений (3) и (4) следует, что на зависимости $\sigma(\omega)$ имеются два максимума на частотах, определяемых соотношениями

$$\mathrm{Re}\,\varepsilon_{\parallel,\perp}(\omega) + \varepsilon_e(f_{\parallel,\perp}^{-1} - 1) = 0 \ , \qquad (5)$$

откуда с учетом (1) при условии $\omega_{p\parallel,\perp} \ll \nu_{\parallel,\perp}$ получаем следующие выражения для продольной и поперечной частот резонансов анизотропных частиц ВТСП:

$$\Omega_{\parallel,\perp} = \omega_{p\parallel,\perp} \Big/ \left[\varepsilon^0_{\parallel,\perp} + \varepsilon_e(f_{\parallel,\perp}^{-1} - 1)\right]^{1/2} . \qquad (6)$$

В силу малой вероятности туннелирования электронов (дырок) между проводящими $2D$ слоями CuO_2 в купратных МОС отношение продольной к поперечной плазменной частоте $\omega_{p\parallel}/\omega_{p\perp} \ll 1$. Для малых частиц ВТСП сильно сплюснутой формы ($f_\perp \ll f_\parallel \approx 1$) собственные частоты продольных и поперечных дипольных колебаний можно вычислить по формулам

$$\Omega_\parallel \approx \omega_{p\parallel}/\sqrt{\varepsilon^0_\parallel} \ , \ \Omega_\perp \approx \omega_{p\perp}\sqrt{f_\perp/\varepsilon_e} \ . \qquad (7)$$

Проведем численные оценки резонансных частот $\Omega_{\parallel,\perp}$ для разных типов купратных МОС. Согласно результатам оптических измерений [11], плазменные частоты допированных дырок в $2D$ плоскости слоев сверхпроводящих монокристаллов купратных МОС и оптические ДП решетки ε_∞ равны

$$\omega_{p\perp} \approx \begin{cases} 2{,}4\ \text{эВ} \\ 3{,}2\ \text{эВ} \\ 2{,}4\ \text{эВ} \end{cases} , \quad \varepsilon_\infty \approx \begin{cases} 8{,}4 \text{ для } La_{2-x}Sr_xCuO_4 , \\ 5{,}2 \text{ для } YBa_2Cu_3O_{7-\delta} , \\ 4{,}8 \text{ для } Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta} . \end{cases}$$

Полагая $\varepsilon^0_\parallel \approx \varepsilon_\infty$ и $\omega_{p\parallel} \lesssim 0{,}3\,\omega_{p\perp}$, согласно (7), получаем следующие результаты:

$$\Omega_\parallel \lesssim \begin{cases} 0{,}25\ \text{эВ} \approx 2\,000\ \text{см}^{-1} \text{ для } La_{2-x}Sr_xCuO_4 , \\ 0{,}42\ \text{эВ} \approx 3\,400\ \text{см}^{-1} \text{ для } YBa_2Cu_3O_{7-\delta} , \\ 0{,}33\ \text{эВ} \approx 2\,600\ \text{см}^{-1} \text{ для } Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta} , \end{cases}$$

которые по порядку величины хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми положениями НЧ пиков поглощения в дальней ИК области в системе малых частиц купратных МОС [1,2].

С другой стороны, если наблюдаемые в [1,2] положения ВЧ пиков поглощения в ближней ИК области сопоставить с поперечными резонансными частотами $\Omega_\perp$ малых частиц, то при $\varepsilon_e \approx 2$ для KBr это соответствует среднему значению факторов деполяризации $f_\perp \lesssim 0{,}5$.

4. В работе [1] наблюдалась корреляция между величиной удельного сопротивления керамических образцов $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ (с разным содержанием неизовалентной примеси Y) и высотой максимумов ИК поглощения малыми частицами, полученными путем дробления монокристаллических образцов: сопротивление ρ повышалось, а высота НЧ максимума понижалась с ростом x в области $x \geq 0{,}1$ (при $x \leq 0{,}05$ поглощение практически отсутствовало, поскольку образцы не обладали металлической проводимостью).

Увеличение ρ с ростом концентрации x естественно связать с увеличением частоты ν_{tr} упругого (транспортного) рассеяния носителей тока (дырок) на заряженных примесях Y^{3+}, замещающих ионы Ca^{2+}. С другой стороны, поскольку вблизи резонансов $\omega = \Omega_{\parallel,\perp}$, согласно (1) и (4), сечение поглощения

$$\sigma \sim [\mathrm{Im}\,\varepsilon_{\parallel,\perp}]^{-1} \sim \nu^{-1}_{\parallel,\perp} \ , \qquad (8)$$

а в далекой ИК области частота $\nu_\parallel$ по порядку величины совпадает с ν_{tr}, увеличение ρ с ростом x должно сопровождаться понижением НЧ максимума на частоте $\omega = \Omega_\parallel$, в соответствии с экспериментальными данными [1]. В области более высоких частот ($\omega \sim \Omega_\perp$) становятся существенными отклонения от закона Друде [3–5], связанные с неупругой релаксацией квазичастиц (см. [12,13]).

В то же время, поскольку в ν_{tr} конечный вклад вносит квазиупругое рассеяние носителей тока на тепловых акустических фононах, величина $\nu_\parallel \approx \nu_{tr}$ зависит от температуры T и так же, как и $\rho(T)$, почти линейно растет с повышением T в области достаточно высоких температур. По этой причине НЧ максимум ИК поглощения, согласно (8), должен монотонно возрастать при понижении T вплоть до критической температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние, когда происходит «вымерзание» нормальных возбуждений (из-за возникновения щели в спектре квазичастиц) и замедление роста поглощения в области $T < T_c$, в качественном согласии с экспериментом [2].

Следует заметить, что положения максимумов поглощения малыми частицами $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ слабо зависят от x в широком интервале [1]. Это означает, что плазменные частоты $\omega_{p\parallel,\perp}$ остаются почти постоянными при изменении (уменьшении) концентрации допированных дырок в процессе замещения двухвалентного Ca трехвалентным Y, что согласуется с экспериментальными данными по слабой зависимости ω_p от степени допирования [11,14–16]. При этом величина T_c изменяется немонотонно [1], достигая максимального значения $T_{c\max} \approx 85$ K при $x = 0{,}2$. Такое по-

ведение $\omega_{p\parallel,\perp}$ и T_c при изменении x согласуется с предложенной в [12,13] моделью зонного спектра купратных МОС с перекрывающимися широкими и узкими $2D$ зонами.

В заключение отметим, что практически полное отсутствие отражения ИК изучения в системе с малой плотностью малых частиц купратных МОС, на что было обращено внимание в [1,2], связано, как и в случае металлических малых частиц [10], с малостью когерентного отклика в случайно-неоднородной среде с независимыми сильно поглощающими рассеивателями. Как показано в [10], в условиях доминирующей роли процессов поглощения когерентный вклад рассеянного излучения в отраженный поток оказывается малым в меру отношения величин сечений рассеяния и поглощения отдельной частицей. Малость этого последнего отношения связана с выполнением условия квазистатики, что дает размер частиц вдоль оси c ~ 0,1 мкм. Величины такого порядка являются характерными для экспериментальных ситуаций с частицами нормального металла, в которых наблюдалось аномальное поглощение и отсутствие отражения от слоя. Поглощение в системе малых частиц нормального металла подробно обсуждалось в работах [9,10]. Требования малости взаимодействия между диполями, а также неупругости длины рассеяния падающего на слой поля на длине волны приводят к следующим величинам продольных размеров частиц и их относительной концентрации: $l \approx 1$ мкм, $n \approx 10^{-2}$. В настоящее время трудно выполнить сколько-нибудь полное сравнение с экспериментом в ВТСП, поскольку в проведенных экспериментах отсутствуют какие-либо указания размеров частиц и их концентраций (за исключением того, что частицы субмикронные) [1,2,17]. Тем не менее мы полагаем, что механизм аномального поглощения в обоих случаях остается одним и тем же и поэтому оценки для нормального металла остаются справедливыми и в случае ВТСП.

Наконец, заметим, что при настоящем рассмотрении мы игнорировали существование собственных полос поглощения, учитываемых обычно лоренцевским слагаемым в выражении для ДП поглощающей среды. Вопрос о роли этого механизма поглощения широко обсуждается в литературе [17], и существуют противоположные точки зрения. Вблизи частот рассматриваемых здесь дипольных резонансов учет лоренцевского слагаемого может привести лишь к небольшому сдвигу рассчитанных нами максимумов поглощения, но для интерпретации формы контура всей наблюдаемой на опыте широкой полосы ИК поглощения его роль, безусловно, является существенной. Мы полагаем, что совместный учет рассмотренных нами дипольных резонансов и совокупности лоренцевских слагаемых, предполагающий усреднение по разным группам частиц, позволит описать всю картину поглощения. Это должно стать предметом отдельной работы. Тем не менее, как показывает проведенное рассмотрение, предложенный механизм ИК поглощения анизотропными частицами купратных МОС в форме сплюснутых эллипсоидов на собственных электродипольных резонансах позволяет объяснить основные качественные черты явления и в ряде случаев получить количественное согласие теории с экспериментальными данными [1,2].

Авторы пользуются случаем выразить признательность В. Н. Самоварову, который привлек их внимание к обсуждаемой проблеме, а также Л. Г. Гречко, О. Н. Панченко и А. В. Семенову за полезные обсуждения результатов.

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий. Один из авторов (Э.П.) благодарит за финансовую поддержку исследований Международный научный фонд Сороса.

1. C. H. Rüscher, M. Götte, B. Schmidt, C. Quitmann, and G.Güntherodt, *Physica* C204, 30 (1992).
2. C. H. Rüscher and M. Götte, *Solid State Commun.* 85, 3393 (1993).
3. T. Timusk, S. L. Herr, and K. Kamaras, *Phys. Rev.* B38, 6683 (1989).
4. G. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, A. J. Millis, R. N. Bhatt, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1313 (1089).
5. Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, C. H. Blanton, A. Welp, G. W. Grabtree, Y. Fang, and J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 65, 801 (1990).
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, ГИТТЛ, Москва, (1957).
7. К. Борен, Д. Хафман, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*, Мир, Москва (1986).
8. R. Claro and C. Fuchs, *Phys. Rev.* B33, 7956 (1986).
9. А. Я. Бланк, Ф. К. Касумов, А. Я. Шаршанов, А. А. Шаляев, *ФНТ* 18, 1048 (1992).
10. А. Я. Бланк, А. Я. Шаршанов, *ФНТ* 21, 336 (1995).
11. I. Bozovic, J. H. Kim, J. S. Harris, Jr., and W. Y. Lee, *Phys. Rev.* B43, 1169 (1991).
12. Э. А. Пашицкий, *СФХТ* 3, 2669 (1990).
13. Э. А. Пашицкий, Ю. М. Малозовский, А. В. Семенов, *ЖЭТФ* 100, 460 (1991); *Superconductor: Science and Techn.* 5, 507 (1992).
14. S. Tajima, S. Uchida, S. Tanaka, S. Kanabe, K. Kitazawa, and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 432 (1987).
15. M. Suzuki, *Phys. Rev.* B39, 2312 (1989).
16. I. Bozowic, *Phys. Rev.* B42, 1969 (1990).
17. H. L. Dewing and K. Scott, *J. Superconductivity* 7, 481 (1994)

On the nature of infrared absorption anomalies in small particles of the high-temperature superconductors

A. Ya. Blank and E. A. Pashitskii

The infrared (IR) light absorption in the system of small particles of the cuprate metal-oxide compounds (MOC) was considered in the quasi-static approximation taking into account the strong anisotropy of the dielectric permeability of individual particles. It is shown that the anisotropy of the effective mass and the plasma frequency of the current carriers inside the particles result in two resonance bands of absorption in a wide IR region. The calculated positions of the IR absorption resonances in the small particles of cuprate MOC having the shape of an ablate ellipsoid correspond well to experimental data. The absence of IR radiation reflectance which found experimentally is explained on the basis of the considered mechanism of excitation of proper dipole oscillation modes of current carriers in small HTSC particles.