

Корреляционное перераспределение спектров оптической проводимости ВТСП: вклад межзонных возбуждений в формирование металлического состояния $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

В. Н. Самоваров

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: samovarov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 мая 1998 г., после переработки 2 июля 1998 г.

Предложена феноменологическая модель преобразования межзонной проводимости, обусловленной переходами электронов через оптическую (диэлектрическую) щель $\hbar\omega_g$, во внутризонную проводимость дырочных носителей в высокотемпературных сверхпроводниках при их химическом допировании. Взаимосвязь межзонной и внутризонной компонент проводимости анализируется в терминах спектральных функций $N(\omega) \sim \int \sigma(\omega) d\omega$ для интегральной проводимости нормальной фазы. Выделены две группы сосуществующих носителей p - и d -типа с разной степенью связи с межзонными переходами. Интегральная проводимость узкозонных d -носителей определяется межзонными возбуждениями со щелевым затуханием $\Gamma \sim \omega_g$. Интегральная проводимость широкозонных p -носителей не связана с межзонными возбуждениями и определяется стандартным друдевским спектром. Проведено сравнение полученных спектральных функций с опубликованными данными для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в области допирования от начала металлизации и до потери сверхпроводимости. Хорошее согласие с экспериментом позволяет сделать следующие выводы: на стадии допирования с повышением температуры сверхпроводящего перехода интегральная внутризонная проводимость определяется преимущественно d -компонентой, в которую «перекачиваются» межзонные возбуждения; достаточно одной из плоскостей CuO_2 или CuO_x перейти в преимущественно p -металлическое состояние, как возникает некоррелированный металл с потерей сверхпроводимости.

Запропоновано феноменологічну модель переходу частини міжзонної провідності, яка обумовлена переходами електронів через оптичну (діелектричну) щілину $\hbar\omega_g$, до внутрішньозонної провідності діркових носіїв у високотемпературних надпровідниках під час їх хімічного допування. Взаємозв'язок міжзонної і внутрішньозонної компонент провідності проаналізовано в термінах спектральних функцій $N(\omega) \sim \int \sigma(\omega) d\omega$ для інтегральної провідності нормальної фази. Відокремлено дві групи співіснуючих носіїв p - і d -типа з різною мірою зв'язку з міжзонними переходами. Інтегральна провідність вузькозонних d -носіїв визначається міжзонними збудженнями із щілинним затуханням $\Gamma \sim \omega_g$. Інтегральна провідність широкозонних p -носіїв не пов'язана з міжзонними збудженнями і визначається стандартним друдевським спектром. Проведено порівняння спектральних функцій з літературними даними для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ і $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в області допування від початку металізації і до втрати надпровідності. Добра згода з експериментом дозволяє зробити такі висновки: на стадії допування при підвищенні температури надпровідного переходу інтегральна внутрішньозонна провідність диктується переважно d -компонентою, в яку здійснюється «перекачування» міжзонних збуджень; достатньо одній з площин CuO_2 або CuO_x перейти в переважно p -металевий стан, як виникає некорельований метал з утратою надпровідності.

PACS: 74.72.Bk, 74.72.Dn

Введение

Электронный спектр высокотемпературных сверхпроводников имеет интересную особенность, которая проявляется в эффекте корреляционного перераспределения спектров оптической проводимости. Оптический корреляционный эффект в ВТСП материалах был обнаружен в [1] и постоянно привлекает внимание экспериментаторов и теоретиков [2–5]. Подобно таким свойствам, как необычная частотная зависимость оптической проводимости $\sigma(\omega) \sim 1/\omega$ [6], чувствительность оптических спектров к сверхпроводящему переходу [7–8], фотостимулированная сверхпроводимость [9–10], оптический корреляционный эффект отражает особенности электронного строения ВТСП и не имеет аналога в традиционных БКШ-материалах. Суть эффекта состоит в следующем.

В диэлектрической фазе ВТСП весь спектр проводимости $\sigma(\omega)$ и оптического поглощения, пропорционального $\sigma(\omega)$, сосредоточен в области межзонных переходов при $\hbar\omega \geq E_g$, где $E_g \approx 1,5\text{--}2$ эВ — оптическая щель, разделяющая валентную (заполненную) и верхнюю (пустую) зоны. Эти межзональные переходы приводят к переносу электрона от кислорода к меди в плоскости CuO_2 . При химическом допировании, когда в валентной зоне на уровне Ферми появляются подвижные дырки и формируется дырочная зона, межзональная проводимость уменьшается, а в области частот $\hbar\omega < E_g$ возрастает внутризональная компонента проводимости, простирающаяся вплоть до $\hbar\omega = 0$. В классических материалах ослабление межзонных переходов при дырочном допировании происходит вблизи пороговой энергии $\hbar\omega_g$, что обусловлено электронным опустошением прифермиевских состояний. Интенсивность межзонных переходов, берущих начало глубоко под уровнем Ферми, в обычных материалах изменяется слабо. Достаточно неожиданным оказалось то, что в ВТСП межзональная проводимость интегрально уменьшается во всей спектральной области $\hbar\omega \geq E_g$, т.е. даже для переходов из глубины валентной зоны. Сильное, на десятки процентов, уменьшение межзональной проводимости происходит при очень малом заполнении дырками валентной зоны — всего лишь на несколько процентов (степень заполнения можно оценить по отношению ϵ_F/ω , где $\epsilon_F \approx 10^{-1}$ эВ — ширина дырочной зоны, а $\omega \approx 3$ эВ — ширина валентной зоны). Основная идея при объяснении эффекта заключается в том, что появление дырок в

валентной зоне приводит к уменьшению числа свободных состояний в верхней зоне [4]. В результате должна снизиться интенсивность всех межзонных переходов, в том числе из глубины валентной зоны. Более детальный анализ показывает, что свободные состояния верхней зоны переносятся в оптическую щель, главным образом в прифермиевскую область, где возникает мощный корреляционный пик плотности состояний [11]. Такая ситуация, когда одновременно с уменьшением межзональной растет внутризональная проводимость, возможна в сильно коррелированных системах, где силы осцилляторов электронных возбуждений межзональной и внутризональной природы взаимосвязаны.

Оптический корреляционный эффект наблюдается не только при химическом допировании. Были получены экспериментальные и теоретические доказательства его существования при охлаждении [11,12] и фотооблучении [12] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Так, при охлаждении пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ до низких температур их поглощение на переходах с переносом заряда уменьшается во всей видимой области спектра, но в ИК области поглощение возрастает [8,12]. С учетом сказанного такое температурное поведение спектров свидетельствует о появлении температурно-индуцированного канала допирования. В настоящее время можно говорить о корреляционном перераспределении оптических спектров ВТСП из-за химического, низкотемпературного и фотоиндуцированного допирования. Фундаментальный интерес к проблеме взаимосвязи межзонных и внутризональных осцилляторов основан на возможном участии в механизме высокотемпературной сверхпроводимости электронных возбуждений с переносом заряда (см., например, обзоры [13,14]).

В настоящей работе взаимосвязь меж- и внутризональной компонент проводимости исследована для случая химического допирования металлической фазы ВТСП с использованием интегральных характеристик $N(\omega) \sim \int \sigma(\omega) d\omega$. Выделены две группы подвижных носителей p - и d -типа с разной степенью связи с межзонными переходами. Для более локализованных d -носителей интегральный внутризональный спектр $N(\omega)$ определяется корреляционным взаимодействием с межзонными переходами и для нахождения этой интегральной d -составляющей предложен модельный спектр проводимости $\sigma(\omega)$ со щелевым затуханием межзонных возбуждений $\Gamma \sim \omega_g$. Интегральная проводимость более

делокализованных p -носителей не связана с межзонными переходами с переносом заряда и определяется обычным друдевским механизмом проводимости. Во второй части работы проведено сравнение полученных частотных зависимостей $N(\omega)$ с опубликованными данными для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ в области допирования от начала металлизации и до потери сверхпроводимости. Хорошее согласие с экспериментальными результатами в широкой области частот от 0,1 до 1,5 эВ позволяет сделать следующие основные выводы.

На стадии допирования, когда критическая температура сверхпроводящего перехода повышается, интегральная внутризонная проводимость определяется главным образом d -составляющей, которая появляется вследствие интегральной перекачки в дырочную зону «надщелевых» возбуждений с переносом заряда; усиление при допировании интегральной проводимости p -составляющей замедляет рост критической температуры и приводит в конечном итоге к появлению некоррелированного металла и потере сверхпроводящих свойств.

Главный вывод работы — установление решающей роли электронных возбуждений с переносом заряда в формировании металлической фазы ВТСП с высокой температурой сверхпроводимости.

Феноменологическая модель

Оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ характеризует в кристалле взаимосвязь среднего тока и электрического поля световой волны, $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$. Спектры оптической проводимости получают, анализируя методом Крамерса — Кронига частотные зависимости коэффициента отражения $R(\omega)$. Наиболее информативные сведения о поведении $\sigma(\omega)$ в ВТСП содержат данные поляризационных измерений $R(\omega)$ на совершенных монокристаллах. Для поляризации света, перпендикулярной c -оси кристалла ($\mathbf{E} \perp c$), световая волна диагностирует проводимость ab -плоскости, в которой в купратных ВТСП располагаются плоскости CuO_2 и допируемая примесью структура — цепочки CuO_x в случае $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$. Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и подобных ему соединений в элементарной ячейке имеется одна плоскость CuO_2 . Поэтому измерения для поляризации $\mathbf{E} \perp c$ дают оптическую проводимость этой единственной медно-кислородной структуры, $\Sigma_{ab}^{\text{meas}}(\omega) = \sigma(\text{CuO}_2)$. В элементарной ячейке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ имеются две плоскости CuO_2 и

цепочка CuO_x , которая в области существования орто-I фазы при $x > 0,65$ удваивается. Данные для кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ получают, проводя измерения для a - и b -направлений. Вдоль последнего при внедрении кислорода выстраиваются цепочки CuO_x . Световая волна с a -поляризацией ($\mathbf{E} \parallel a$) не возбуждает цепочки, поэтому для этой поляризации измеряется проводимость одной CuO_2 -плоскости ($\Sigma_a^{\text{meas}}(\omega) = \sigma(\text{CuO}_2)$) (свет возбуждает ток в двух a -направлениях по одному от каждой CuO_2 -плоскости). Для поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ измеренные значения $\Sigma_b^{\text{meas}}(\omega) = \sigma(\text{CuO}_2) + \sigma(\text{CuO}_x)$, и по разностному спектру можно найти проводимость цепочечной структуры ($\Sigma_b^{\text{meas}}(\omega) - \Sigma_a^{\text{meas}}(\omega) = \sigma(\text{CuO}_x)$). Ясно, что суммарная проводимость элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ равна $\Sigma_{ab}^{\text{meas}}(\omega) = \Sigma_a^{\text{meas}} + \Sigma_b^{\text{meas}} = 2\sigma(\text{CuO}_2) + \sigma(\text{CuO}_x)$. Соотношение между $\sigma(\text{CuO}_2)$ и $\sigma(\text{CuO}_x)$ зависит от допирования и степени совершенства кристалла.

Наиболее полные исследования оптической проводимости монокристаллов соединений La при 300 К в зависимости от уровня допирования проведены в [1,3]. Результаты этих работ мы будем в дальнейшем использовать. В случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ для получения надежных данных требуется проведение поляризационных экспериментов с бездвойниковыми кристаллами. Таких работ опубликовано немного и среди них следует выделить [2,15], выполненные известными в области спектроскопии ВТСП научными группами.

В диэлектрической фазе ВТСП спектр оптической проводимости является изотропным и характеризует спектр возбуждения межзонного тока, возникающего при переносе заряда от кислорода к меди ($\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}-\text{Cu}^+$) в плоскости (плоскостях) CuO_2 . Для возбуждения тока необходима пороговая энергия $\hbar\omega_g = E_g$, равная оптической (диэлектрической) щели между нижней и верхней зонами. За счет межзонного поглощения кванта света в валентной зоне появляется дырка (эффект фотодопирования). Начиная с пороговой энергии спектр межзонной проводимости $\Sigma^{\text{meas}}(\omega) = \sigma^{\text{CT}}(\omega)$ (charge-transfer conductivity) разворачивается в область высоких частот, заполняя в кислородно-медных ВТСП видимый диапазон. Значения оптической щели варьируются от $E_g = 1,35$ эВ для Pr_2CuO_4 до 1,8 эВ для La_2CuO_4 [16]. Для диэлектриков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0,01$) величины E_g имеют промежуточные значения (1,5 и 1,65 эВ соответственно) [16]. Значение 1,5 эВ подтверждено измерением спектрального порога

появления фототока в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,1}$ [17]. В области частот от E_g до $\approx 3,5$ эВ, где сосредоточены кислородно-медные межзонные переходы, типичные значения проводимости составляют $\sigma^{CT} = 500\text{--}1\,000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

При введении в диэлектрический кристалл допирующей примеси и появлении металлизации межзонная проводимость $\sigma^{CT}(\omega)$ интегрально уменьшается и одновременно в спектральной области $\hbar\omega < E_g$ растет внутризонная компонента проводимости. Внутризонная проводимость характеризует возбуждение тока, обусловленное переносом электронов по дырочным состояниям, возникающим вблизи потолка валентной зоны. Спектр внутризонной проводимости для a - и b -направлений металлизированного кристалла простирается от инфракрасного (ИК) диапазона до $\omega = 0$, где по мере допирования формируется друдевский максимум проводимости с характерными значениями $\Sigma_{ab}^{\text{meas}} \geq 3\,000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для оптимально допированных $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 0,9$) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \approx 0,15$). Такой характер спектров проводимости свидетельствует о том, что внутризонная компонента определяется подвижными дырками, появляющимися в кристалле. Отметим в этой связи, что в кристаллах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ при допировании до $x = 0,5$ [3] металлизация не возникает, максимум при $\omega = 0$ не формируется, но в средней инфракрасной области (MIR-область) растет широкая полоса проводимости с максимумом вблизи 1 эВ. Подобный спектр внутризонной компоненты следует отнести к электронным переходам в локальные дырочные состояния преимущественно d -характера, появляющиеся при допировании. Поэтому оптическим свидетельством металлизации образца может служить перераспределение спектра проводимости внутри самой внутризонной компоненты — от высокочастотной MIR-области к низкочастотной друдевской при $\omega = 0$. Внутризонную компоненту, подверженную такой спектральной эволюции, мы будем обозначать как динамическую, отличая ее тем самым от статической внутризонной на локальных уровнях.

В материалах ВТСП с подвижными дырками, когда металлизация сопровождается ростом динамической внутризонной компоненты с одновременным ослаблением межзонной компоненты, возникает примечательная спектральная особенность. В спектрах проводимости можно четко выделить узкую область частот вблизи некоторой частоты ω_C (точка кроссовера), где проводимость при

допировании остается практически постоянной. При $\omega < \omega_C$ оптическая проводимость при допировании возрастает, но при $\omega > \omega_C$ проводимость при допировании уменьшается. В литературе частота ω_C получила также название «isobestic point» [1]. Точка кроссовера резко разделяет две области с противоположными направлениями эволюции спектров проводимости. Сама она при допировании слабо смещается по частоте на зависимостях $\Sigma_a^{\text{meas}}(\omega)$ и $\Sigma_b^{\text{meas}}(\omega)$, оставаясь вблизи ω_g , но не совпадая с пороговой частотой межзонных переходов. Можно утверждать, что в области частот $0 \leq \omega \leq \omega_C$ сосредоточен практически полный вес внутризонной динамической компоненты, а выше по частоте — межзонной компоненты проводимости. Существование точки кроссовера подтверждено теоретическими расчетами эволюции оптической проводимости плоскостной структуры при ее дырочном заполнении [5]. Для анализа интегральных характеристик оптической проводимости точка кроссовера имеет важное значение. Так, интегрирование измеренного спектра от нуля до ω_C практически полностью определяет интегральную внутризонную проводимость металлизированного кристалла при заданном уровне допирования,

$$\int_0^{\omega_C} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega = S^{DM}, \quad (1)$$

а интегрирование от ω_C и выше дает интегральную межзонную проводимость за счет межзонного переноса заряда,

$$\int_{\omega_C}^{\omega_0} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega = S^{CT}, \quad (2)$$

где ω_0 — верхняя граничная частота межзонных переходов. Именно взаимосвязь изменений интегральных характеристик ΔS^{DM} и ΔS^{CT} наиболее точно отражает перераспределение спектров оптической проводимости. Суммарный вклад межзонных и внутризонных переходов определяется известным интегральным правилом, связывающим оптическую проводимость и плазменную частоту носителей ω_p :

$$\int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = \frac{\omega_P^2}{8} = \frac{\pi e^2 n}{2m^*}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона; m^* — эффективная масса; n — объемная концентрация носителей. Для разделения указанных вкладов можно воспользоваться спектральной функцией $N(\omega)$, в величинах которой часто представляют экспериментальные результаты,

$$N(\omega) = \frac{2m_0 V_{\text{cell}}}{\pi e^2 F} \int_0^{\omega} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega. \quad (4)$$

Здесь m_0 — масса свободного электрона; V_{cell} — объем элементарной ячейки; F — число формульных единиц соединения для одной ячейки; $N(\omega)$ дает число электронов, участвующих в оптических переходах на частотах $\leq \omega$. Пусть в дырочной зоне имеется h дырок на элементарную ячейку, тогда при подходе к частоте кроссовера электроны при создании внутризонного тока должны в силу (1) «задействовать» все дырки и, следовательно, $N(\omega) \rightarrow h$. Поэтому на частоте кроссовера

$$N(\omega_C) = \frac{1}{Q^D F} \int_0^{\omega_C} \Sigma_{ab}^{\text{meas}}(\omega) d\omega = h. \quad (5)$$

Величину $\pi e^2 / (2m_0 V_{\text{cell}}) = Q^D$ (или $\hbar Q^D$) можно рассматривать как меру интегральной внутризонной проводимости носителей. Согласно экспериментам [1–3], положение точки кроссовера $\hbar\omega_C = 1,5$ эВ для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\hbar\omega_C = 1,25$ эВ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Значения объема V_{cell} равны 176 и 185 \AA^3 для $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ соответственно. Для соединений $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ объемы примитивной и элементарной ячеек совпадают, поэтому $F = 1$, но для $\text{La}-\text{Sr}-\text{Cu}-\text{O}$ объем примитивной ячейки в два раза меньше объема элементарной, поэтому для этого соединения $F = 2$.

В общем случае $h(x)$ определяется в ВТСП числом допируемых примесных атомов x . Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ число дырок $h = x$, что диктует ожидаемое поведение спектральной функции ab -плоскости $N_{ab}(\omega_C) = x$. В действительности измерения для металлической фазы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x \leq 0,1$ дают $N_{ab}(\omega_C) = 2x$ [1,3], а для проводимости всей ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \leq 0,95$) спектральная функция $N_{ab}(\omega_C) = N_a(\omega_C) + N_b(\omega_C) = 1,8x$ [2]*. Следовательно, интегральная внутризонная проводимость ab -плоскостей этих материалов увеличивается в 1,8–2 раза быстрее ожидаемого темпа. Для структуры CuO_2 в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в орто-II фазе ($x < 0,65$) можно было ожидать справедливости соотношения $N_a(\omega_C) = (1/3)x$, учитывая, что в одну плоскость CuO_2 уходит треть дырок ячейки (в орто-II фазе дырки распределяются приблизительно равномерно по трем структурам ab -плоскости). В орто-I фазе в режиме умеренного допирования с удвоенным числом цепочек ($0,65 < x \leq 0,95$) в одну плоскость CuO_2 уходит $1/4 x$ дырок, а в цепочечную структуру — $1/2 x$ дырок [18]. Поэтому для этой фазы ожидаемое поведение спектральной функции на частоте кроссовера $N_a(\omega_C) = 1/4 x$. Однако результаты измерений $\Sigma_a^{\text{meas}} = \sigma(\text{CuO}_2)$ демонстрируют в среднем для двух фаз зависимость $N_a(\omega_C) = 0,65x$ [2], т.е. с коэффициентом в 2 и 2,5 раза больше ожидаемого значения для орто-II и орто-I фаз. Таким образом, можно говорить, что в купратных ВТСП при допировании появляются избыточные дырки, которые определяют избыточную часть спектральной функции подвижных носителей.

Появление избыточного веса спектральной функции рассматривается как результат переноса вследствие допирования свободных состояний (преимущественно меди) верхней зоны в нижнюю зону [4]. Следуя этим представлениям, будем считать, что в диэлектрической фазе в верхней зоне имеется некоторое число h_{v0} виртуальных дырок преимущественно d -типа, которые «запасают» интегральную межзонную проводимость величиной $h_{v0} Q^{CT}$, где Q^{CT} — минимальное значение интегральной межзонной проводимости. При допировании за счет перехода виртуальных дырок в систему реальных дырок

* Для кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с двойниковыми границами $N_{ab}(\omega_C) \approx 0,9x$ [2]. Умножая левую и правую части (4) на два, получаем, что эффективная масса электрона для этих кристаллов должна быть увеличена примерно вдвое: $m_0 \rightarrow 2m_0$, $N_{ab}(\omega_C) \rightarrow 1,8x$.

происходит перенос этой запасенной интегральной проводимости.

Переход виртуальной дырки происходит по медно-кислородной связи длиной a_0 , что аналогично переходу электрона от кислорода к меди с рождением дырки в валентной зоне. Поэтому такому переходу соответствует минимальное значение проводимости e^2/ha_0 , где h/e^2 — квант сопротивления. Тогда минимальное значение интегральной межзонной проводимости равно $\hbar Q^{CT} = (e^2/ha_0) \hbar\omega_g$, где $\hbar\omega_g$ — щелевая энергия возбуждения. Для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($a_0 = 1,9 \text{ \AA}$, $\hbar\omega_g = 1,5 \text{ эВ}$) $\hbar Q^{CT} = 3000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$, для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($a_0 = 1,92 \text{ \AA}$, $\hbar\omega_g = 1,65 \text{ эВ}$) $\hbar Q^{CT} = 3330 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$. Для перехода виртуальных дырок из верхней зоны в нижнюю должны быть выполнены определенные условия. В системе Хаббарда с чистыми d -зонами само появление дырок в нижней зоне служит спусковым механизмом для переноса интегральной проводимости при любом значении параметра U/t , где U — хаббардовская энергия отталкивания; t — межузельный интеграл взаимодействия. В частности, даже при $U/t = \infty$ возникает избыточный вес спектральной функции и она имеет удвоенный коэффициент $N = 2x$ [4]. В реальных ВТСП системах верхняя и нижняя зоны образованы за счет смешивания кислородных p -орбиталей и d -орбиталей меди. Реальные ВТСП в большей степени являются системами с p - d -переносом заряда, чем хаббардовские с d - d -расщеплением. В такой ситуации возможность перекачки межзонной проводимости во внутризонную зависит от степени гибридизации между p - и d -состояниями и от величины оптической щели с переносом заряда. Рассмотрим два предельных случая, которые могут реализоваться в такой системе.

Предположим, что в металлической фазе все дырки являются чистыми p -дырками и образуют токовую p -сеть, $t_{pp} \neq 0$, при отсутствии гибридизации $t_{pd} = 0$. В этом случае перенос межзонной проводимости запрещен [4], поэтому интегральная внутризонная проводимость и спектральная функция определяются только величиной Q^D :

$$\frac{1}{F} \int_0^{\omega_c} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega = Q^D x, \quad (6)$$

где $x = x_p$ — число кислородных дырок. Включение гибридизации, $t_{pd} > 0$, разрешает перенос межзонной проводимости [4]. Тогда возможен

другой предельный случай, когда перенесенная интегральная проводимость $(h_{v0} - h_v)Q^{CT}$ полностью определяет интегральную проводимость реальных дырок $Q^{CT}x$, т.е. при допировании металла поддерживается соотношение $x + h_v = h_{v0}$. Тогда результаты измерений должны показать, что

$$\frac{1}{F} \int_0^{\omega_c} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega = Q^{CT}x, \quad (7)$$

$$N(\omega_c) = \frac{Q^{CT}}{Q^D} x.$$

Здесь $x = x_{pd}$ определяет число слабо гибридизированных дырок, имеющих преимущественно d -характер. В общем случае система может находиться в смешанном состоянии, когда каждая группа носителей имеет разную подвижность,

$$N(\omega_c) = x_p + \frac{Q^{CT}}{Q^D} x_d, \quad (8)$$

и соотношение между x_p и x_d изменяется при изменении суммарного числа дырочных носителей x и степени гибридизации. Отметим в

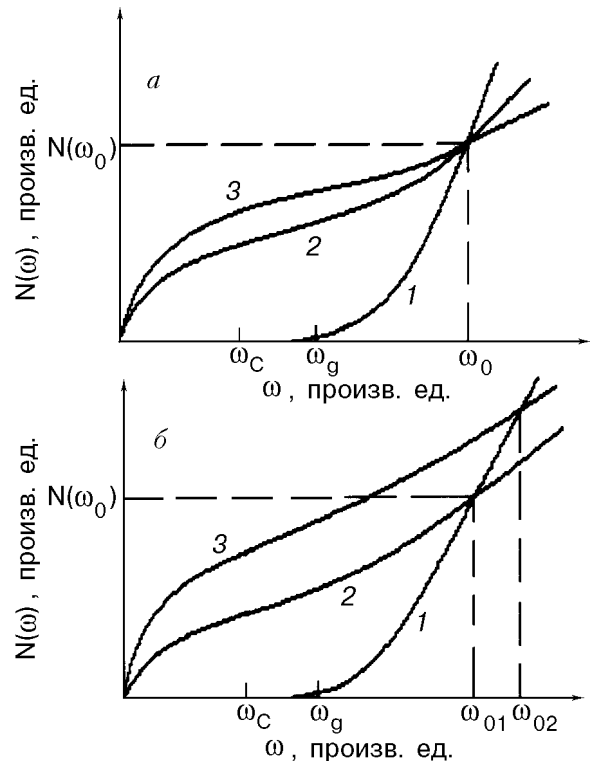


Рис. 1. Два характерных случая поведения спектральной функции $N(\omega)$, измеряемой в ВТСП материалах (схематически).

этой связи, что наиболее широкозонной металлизации соответствует наибольшее число легких кислородных p -дырок, поскольку чистые d -дырки являются полностью локализованными. Множитель Q^{CT}/Q^D в (7) и (8) определяет избыточный вес спектральной функции. Таким образом, введенный нами параметр Q^{CT}/Q^D , равный отношению двух «квантов» интегральной проводимости, является важной характеристикой перераспределения спектра. Для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ параметр $Q^{CT}/Q^D = 1,75$, а для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ этот параметр равен 2,1.

Для выяснения вопроса о том, к какому из двух предельных случаев (6) или (7) ближе находится конкретная ВТСП система, необходимо обсудить частотные зависимости функции $N(\omega)$. В самом общем случае для ВТСП возможны два сценария поведения $N(\omega)$ при допировании, показанные схематически на рис. 1, *a, б*. Остановимся сначала на рис. 1, *a*, который демонстрирует поведение $N(\omega)$, типичное для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x \leq 0,1$). Кривой 1 на этом рисунке начиная с пороговой частоты ω_g представлена зависимость $N(\omega)$ для диэлектрика. Частота ω_0 соответствует верхней границе межзонных переходов, поэтому значение $N(\omega_0)$ дает число электронов, участвующих в этих переходах. Поскольку под действием света в верхнюю зону должен перейти один электрон, $N(\omega_0) = 1$. В экспериментах с $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ значение $N(\omega_0 \approx 3,2 \text{ эВ}) = 0,5$, указывая тем самым, что в выражении (4) m_0 следует заменить на $2m_0$, т.е. в межзонных переходах участвует электрон с удвоенной свободной массой. (В диэлектрике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ значение $N(\omega_0 \approx 3,2 \text{ эВ}) = 1$.) При металлизации образца зависимости $N(\omega)$ ведут себя подобно кривым 2 и 3. Особенностью поведения спектральной функции $N(\omega)$ при увеличении x является то, что все кривые пересекаются в одной точке $\omega = \omega_0$ независимо от уровня допирования. Такой ход металлизации означает, что при всех уровнях допирования сохраняется сумма

$$\frac{1}{FQ^D} \int_0^{\omega_C} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega + \frac{1}{FQ^D} \int_{\omega_C}^{\omega_0} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega = N(\omega_0) = \text{const}, \quad (9)$$

и, в соответствии с (1), (2),

$$S^{DM} + S^{CT} = \text{const}. \quad (10)$$

Следовательно, при увеличении допирования рост интегральной внутризонной проводимости в металле для случая, показанного на рис. 1, *a*, определяется уменьшением интегральной межзонной проводимости (компоненты с переносом заряда)

$$\Delta_x S^{DM} = -\Delta_x S^{CT}. \quad (11)$$

В результате поведение спектральной функции должно подчиняться предельному соотношению (7), когда динамическая внутризонная компонента определяется d -составляющей спектра. В экспериментах с $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ измеренные кривые $N(\omega)$ ведут себя именно так, как показано на рис. 1, *a*. Независимость $N(\omega_0)$ от x сохраняется в области допирования от начала металлизации и до $x = 0,1$ [1,3]. Согласно результатам [3], при $x > 0,1$ происходит одновременный рост межзонной и внутризонной компонент, т.е. условие (11) уже нарушается.

В экспериментах с допированием, например для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $x \geq 0,6$, может реализоваться иное поведение $N(\omega)$ (рис. 1, *б*). С увеличением x значение $N(\omega_0)$ не остается постоянным, для каждой зависимости $N(\omega)$ имеется своя точка пересечения с кривой 1 диэлектрической фазы. Такая картина свидетельствует о том, что при допировании внутризонная компонента только частично формируется за счет межзонной компоненты. В результате система более адекватна смешанному состоянию (8).

В дальнейшем из конкретного анализа экспериментальных данных о частотном поведении $N(\omega)$ будет видно, что состояние системы зависит от индекса допирования и $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, а также $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ эволюционируют при увеличении x от состояния (7), определяемого межзонным вкладом, к состоянию (6) с полной потерей эффекта корреляционного перераспределения спектров.

Вернемся к предельному соотношению (7) и попытаемся в рамках модели существования виртуальных дырок получить явный вид спектральной функции для этого случая. Если в верхней зоне имеется одна моноэнергетическая «щелевая» дырка, то ее проводимость по связи $Cu-O$ равна $\sigma = Q^{CT}/\omega_g$. Виртуальная дырка может иметь спектральный состав, но, поскольку именно она определяет появление внутризонной компоненты в металле, будем считать, что ее спектральный состав является друдеподобным, но имеющим сдвиг на некоторую частоту Ω :

$$\sigma_v(\omega) = \frac{Q^{CT}\Gamma}{\Gamma^2 + (\Omega + \omega)^2} h_v \equiv \sigma_{v0}(\omega) h_v. \quad (12)$$

Здесь h_v — число виртуальных дырок в верхней зоне; Γ — их затухание. Поскольку дырки являются «надщелевыми», величины Γ и Ω должны быть масштаба ω_g . Выберем $\Gamma = \Omega = \omega_g/2$, поскольку в диэлектрической фазе химический потенциал расположен посередине оптической щели. В конечном счете выбор модельного спектра в виде (12) и величин Γ и Ω оправдывается хорошим количественным согласием результатов, получающихся на основе (12), с экспериментальными данными для интегрального спектра и для частотной зависимости внутризонной проводимости. Сейчас достаточно заметить, что для одной дырки в нижайшем состоянии по-прежнему имеем $\sigma(0) = Q^{CT}/\omega_g$. Если одиночная дырка имеет спектральный состав $\sigma_{v0}(\omega)$, то в валентную зону переносится интегральная проводимость $\int \sigma_{v0}(\omega) d\omega$. Потребуем, чтобы в частотном интервале от $\omega = 0$ до $\omega = \omega_C$ одна дырка по связи Cu–O переносила минимальное значение интегральной проводимости Q^{CT} . Для этого следует произвести замену $\sigma'_{v0} = \sigma_{v0}/\beta$, где β — нормировочный множитель, чтобы

$$\int_0^{\omega_C} \sigma'_{v0}(\omega) d\omega = Q^{CT}.$$

Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ значение $\beta = 0,45$ ($\hbar\omega_C = 1,5$ эВ, $\hbar\omega_g = 1,65$ эВ), для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ множитель $\beta = 0,42$ (1,25 эВ и 1,5 эВ). Если в валентную зону переходит x дырок, то полная перекачка межзонной проводимости означает, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{F} \int_0^{\omega} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega &= \frac{x}{\beta} \int_0^{\omega} \sigma_{v0}(\omega) d\omega = \\ &= \frac{xQ^{CT}}{\beta} \arctg \frac{\omega}{\omega + \omega_g} \end{aligned}$$

и

$$N(\omega) = x \frac{Q^{CT}}{\beta Q^D} \arctg \frac{\omega}{\omega + \omega_g}. \quad (13)$$

На частоте кроссовера $\omega = \omega_C$ эти соотношения переходят в (7).

В диэлектрической фазе некоторое число дырок h_{v0} «запасают» интегральную межзонную

проводимость величиной $h_{v0} Q^{CT}$, что должно быть равно измеренной для диэлектрика интегральной проводимости с переносом заряда

$$\frac{1}{F} \int_{\omega_g}^{\omega_0} \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega = Q^D N(\omega_0) = h_{v0} Q^{CT}.$$

Например, для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, как уже указывалось, $N(\omega_0) = 0,5$ при $m^* = m_0$. Поэтому диэлектрическая фаза рассматриваемой модели соответствует числу виртуальных дырок $h_{v0} = 0,25$. При допировании в силу выполнения (10) в плоскости CuO_2 системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ поддерживается соотношение $h_v + x = 0,25$.

Сравнение с экспериментальными результатами

Система $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Для монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ измеренная спектральная функция $N_{ab}(\omega)$ характеризует плоскость CuO_2 . Данные по интегрированию спектра оптической проводимости $\Sigma_{ab}^{\text{meas}} = \sigma(\text{CuO}_2)$ хорошо укладываются на зависимость $N_{ab}(\omega_C) = 2x$ в области от начала металлизации и до значений $x = 0,1-0,12$, когда практически достигается максимум температуры СП перехода. Для монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ критические значения T_c несколько ниже, чем для поликристаллов, и составляют ≈ 25 К [1]. Экспериментальное поведение функции очень хорошо согласуется с предельным соотношением (7): $N(\omega_C) = Q^{CT}/Q^D = 2,1x$. Как уже подчеркивалось и будет дополнительно подтверждено ниже, появление динамической внутризонной компоненты в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ обязано переносу межзонной компоненты. В единицах интегральной межзонной проводимости $\hbar Q^{CT} = 3\,330 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$ система при допировании ведет себя следующим образом:

$$\frac{1}{2Q^{CT}} \int_0^{\omega_C} \Sigma_{ab}^{\text{meas}}(\omega) d\omega = \frac{Q^D}{Q^{CT}} N_{ab}(\omega_C) = x.$$

Для уровня допирования $x = 0,1$ это означает, что в дырочную зону CuO_2 «перекачивается» около $300 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$ (примерно $10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$ на один градус температуры СП перехода).

Внимательное рассмотрение экспериментальных зависимостей $N_{ab}(\omega_C)$ от x

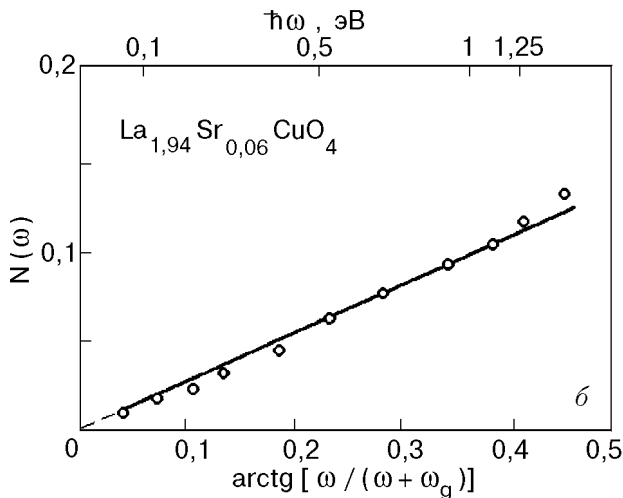
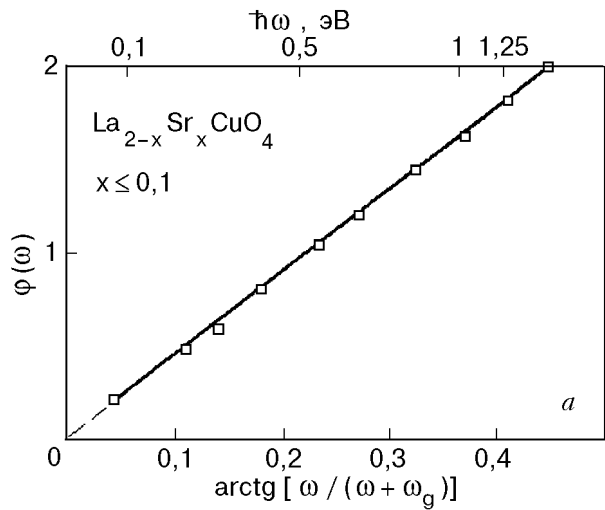


Рис. 2. Поведение функции $\varphi(\omega) = (Q^{CT}/\beta Q^D) \arctg [\omega/(\omega+\omega_g)]$ (а) и спектральной функции $N(\omega)$ (13) (б) для Лантанокристалла в области допирования $x \leq 0,1$. Точки – экспериментальные данные [1] и результат их обработки.

(см. [3, рис. 3]) показывает, что с увеличением допирования в область $x > 0,1$ поведение $N_{ab}(\omega_C)$ претерпевает существенные изменения. В интервале $x \approx 0,1-0,2$, когда, согласно фазовой диаграмме, температура СП перехода практически постоянна, зависимость имеет обычный некорреляционный характер, $N_{ab}(\omega_C) \approx x$. Наконец, при $x > 0,2$, когда T_c падает, $N_{ab}(\omega_C)$ при варьировании x почти не изменяется.

Сравнительный анализ спектрального соотношения (13) и экспериментальных данных о зависимости $N_{ab}(\omega)$ от частоты мы провели следующим образом. В общем виде (13) можно записать как $N(\omega) = x\varphi(\omega)$. Для ряда частот ω' из диапазона 0,06–1,5 эВ по экспериментальным данным о $N_{ab}(\omega)$ ([1, рис. 3]) строились графики $N_{ab}(\omega')$ как функция x для области $x \leq 0,1$. По

наклону полученных прямых находили значения функции $\varphi(\omega)$. На рис. 2,а показаны найденные значения φ в зависимости от $\arctg [\omega/(\omega+\omega_g)]$. Видно, что все точки, характеризующие диапазон допирования до $x \leq 0,1$, укладываются на одну прямую, причем наклон прямой равен 4,4. В соответствии с (13) наклон прямой $\varphi(\omega)$ в этих координатах должен составлять $Q^{CT}/\beta Q^D = 4,65$. Согласие следует признать хорошим. На рис. 2,б уже непосредственно представлены данные о поведении $N_{ab}(\omega)$ при $x = 0,06$ в зависимости от $\arctg [\omega/(\omega+\omega_g)]$. Прямая на этом рисунке имеет наклон $\approx 0,27$, что совпадает с величиной 0,28, согласно (13) при данном x . Из рис. 2,а,б следует, что перенос интегральной межзонной проводимости полностью определяет интегральную внутризонную проводимость подвижных носителей во всей области частот $\omega \leq \omega_C$. Асимптотическое стремление прямых на рис. 2,а,б к нулевой координате свидетельствует об отсутствии для области допирования $x \leq 0,1$ заметного вклада в интегральную проводимость иной компоненты, помимо широкополосной, определяемой переносом «надщелевых» возбуждений в дырочную зону носителей. Эта широкополосная компонента, как видно на рис. 2,а,б, занимает область спектра от видимого диапазона до $\omega = 0$, где абсолютное значение проводимости определяет величину статического сопротивления ab -плоскости. При этом система находится в состоянии близком к предельному (7), когда подвижные дырки имеют преимущественно d -характер. В узкой зоне d -носителей могут легко развиваться поляронные эффекты. Анализ экспериментальных результатов термоэлектрических и оптических измерений позволяет утверждать [19,20], что в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x \leq 0,1$ существуют поляроны, взаимодействие между которыми усиливается с повышением числа носителей и становится особенно существенным при $x > 0,1$ [19].

Совсем иная картина наблюдается в области допирования $x \approx 0,1-0,2$, когда прекращается «перекачка» межзонной проводимости, а на измеренных спектрах $\Sigma_{ab}^{\text{meas}}(\omega)$ интенсивно возрастает узкий максимум проводимости, центрированный на нулевой частоте, который следует отнести к друдевскому. На рис. 3,а демонстрируются зависимости $N(\omega)$ от $\arctg [\omega/(\omega+\omega_g)]$ при $x = 0,2$, рассчитанные по результатам [1]. Наблюдается явное отклонение от функциональной зависимости (13), особенно сильное в области низких частот. Для

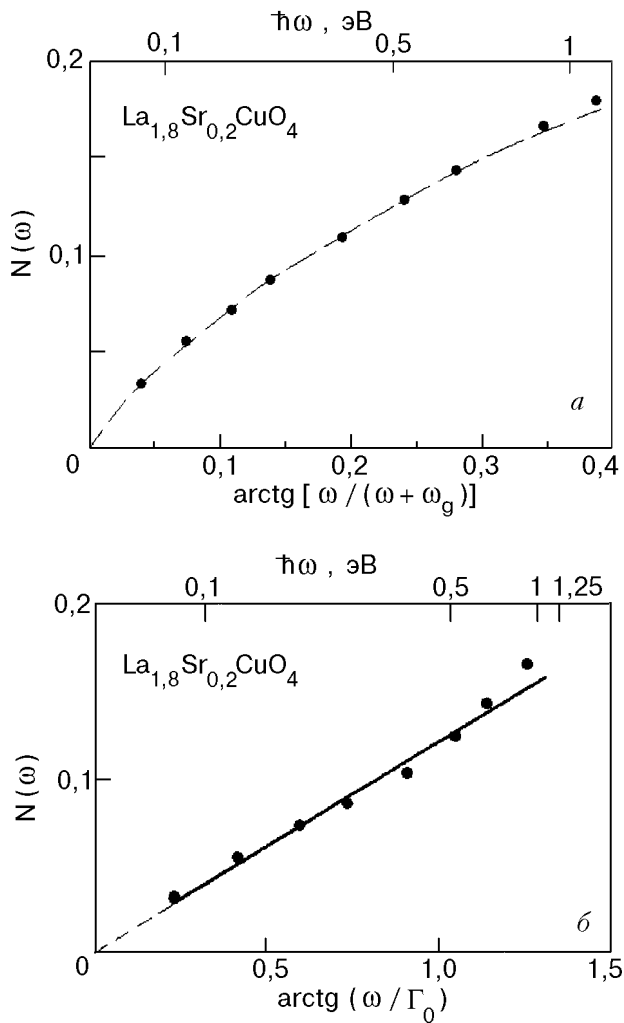


Рис. 3. Поведение спектральной функции $N(\omega)$, согласно (13), (а) и в классической модели Друде (15) (б) для Ламонокристалла в передопированной области. Точки – экспериментальные данные [1].

классических друдевских носителей проводимость имеет вид

$$\sigma_D(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_p^2 \Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2}, \quad (14)$$

где затухание Γ_0 и плазменную частоту ω_p можно считать независимыми от частоты. Несложно найти спектральную функцию классического друдевского спектра (14):

$$N(\omega) = \frac{2x}{\pi} \arctg \frac{\omega}{\Gamma_0}. \quad (15)$$

На рис. 3,б экспериментальные данные $N_{ab}(\omega)$ при $x = 0,2$ [1] представлены в зависимости от $\arctg(\omega/\Gamma_0)$ с величиной $\hbar\Gamma_0 = 0,3$ эВ, характерной для области сильного допирования [1–3,21]. Вплоть до $\hbar\omega = 1$ эВ

имеется хорошее согласие с частотной зависимостью (15) простой модели Друде. Наклон прямой на этом рисунке равен 0,12, что практически совпадает со значением 0,127, следующим из (15). Таким образом, «перекачка» межзонной проводимости во внутризонную прекращается, когда широкополосный недрудевский спектр носителей в значительной мере трансформируется в друдевский спектр и система становится некоррелированным металлом. Плоскость CuO_2 близка в этих условиях к другому предельному состоянию (6), когда носителями являются широкозонные кислородные p -дырки. Последующая металлизация плоскости CuO_2 , усиливающая друдевский вклад, приводит только к полной потере сверхпроводимости при $x > 0,2$.

Интересно сравнить поведение спектральной функции при допировании $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Добавка никеля в La-кристалл снижает степень его металличности, что проявляется, например, в уменьшении коэффициента отражения в MIR-области ниже плазменной частоты $\hbar\omega_p \approx 1$ эВ [22]. Чисто Ni-система $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ является диэлектриком и поведение функции при допировании следует закону $N(\approx 1 \text{ эВ}) = x$ [3], указывая на отсутствие интегрального переноса межзонной проводимости в валентную зону. В результате носители, появляющиеся при допировании в валентной зоне, остаются локализованными и спектр внутризонной проводимости состоит только из статической MIR-полосы с максимумом вблизи 1 эВ. Отсутствие корреляционного перераспределения спектра в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ можно объяснить очень слабым смешиванием $\text{O}^{2-}\text{Cu}^{2+}$ -состояний валентной зоны и $\text{O}^{1-}\text{Cu}^{1+}$ -состояний верхней зоны. Об этом свидетельствует высокое значение оптической щели в никелевых ВТСП образцах, достигающее $E_g = 4$ эВ в La_2NiO_4 [3]. Ослабление эффекта переноса межзонной проводимости с увеличением E_g следует также из теоретических расчетов в [4].

В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ металлизация сопровождается/вызывается «перекачкой» межзонной проводимости и внутризонная d -компонента приобретает динамический характер: по мере допирования в MIR-области растет полоса проводимости, которая сдвигается от начального для $x \approx 0,02$ положения $\approx 0,5$ эВ в область низких частот. При $x > 0,1$ эта широкополосная d -компонента трансформируется в друдевский максимум преимущественно p -дырок. Рассмотренная эволюция спектра

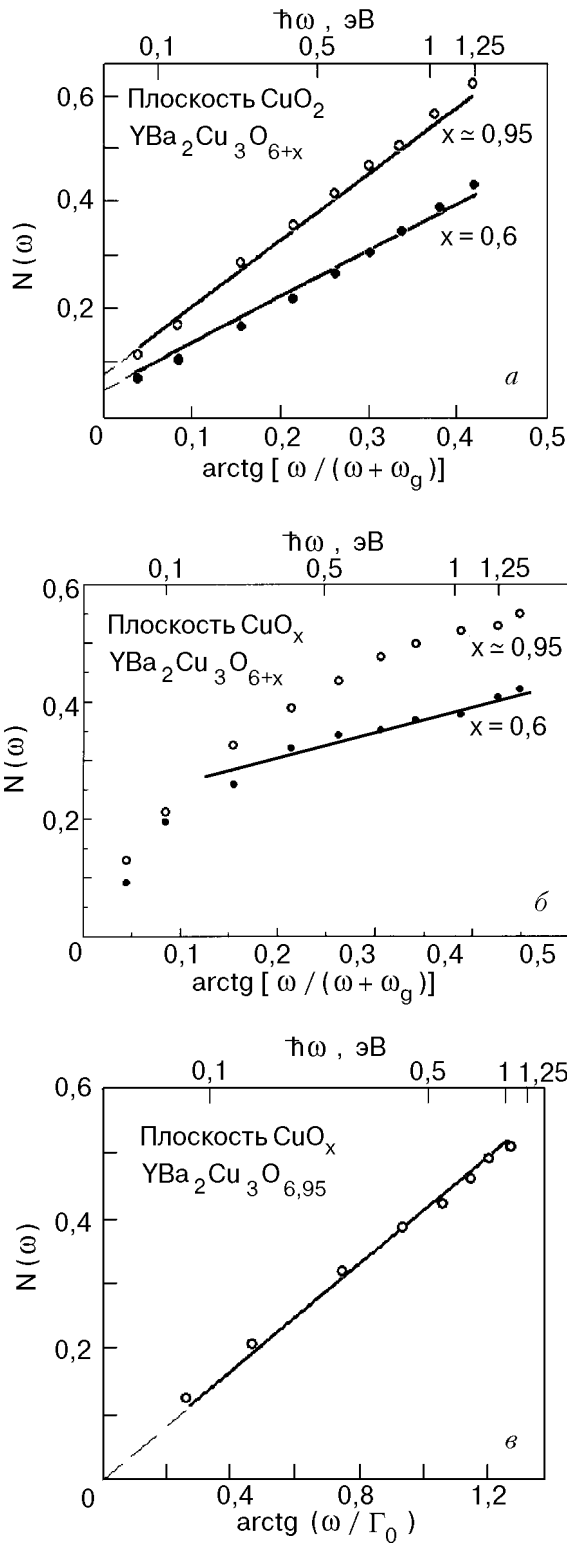


Рис. 4. Поведение спектральной функции $N(\omega)$ (13) плоскости CuO_2 (а), цепочечной плоскости CuO_x (б) и классической модели Друде (15) для цепочечной плоскости CuO_x (в) в Y-монокристалле при различных индексах допирования. Точки — экспериментальные данные [2].

* Сравнение экспериментальных результатов по частотному поведению внутризонной проводимости и данных двухкомпонентной модели (друдевская компонента (14) и «щелевая» (12)) показывает, что $\hbar\Gamma_0 \approx 400 \text{ см}^{-1}$ при $x = 0,95$.

отражает усиление гибридизации p - и d -дырок в основном состоянии, но причиной подобного сценария металлизации служит подмешивание к основному состоянию «надщелевых» возбуждений верхней зоны.

Система $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Система 1-2-3 является сложным объектом для анализа спектрального перераспределения из-за наличия в ней цепочечной структуры и фазового перехода орто-II \rightarrow орто-I вблизи $x = 0,65$. В среднем для двух фаз спектральная функция всей ячейки имеет зависимость $N_{ab}(\omega) = 1,8x$, а для CuO_2 плоскости $N_a(\omega) = 0,65x$. В работе [15] поляризационные измерения $\Sigma_a^{\text{meas}}(\omega)$ и $\Sigma_b^{\text{meas}}(\omega)$ выполнены на совершенных монокристаллах с $x = 0; 0,2; 0,39; 0,57; 0,71; 0,91$, однако обработка данных для получения $N(\omega)$ не проводилась. Используя рис. 3 и данные [15], мы провели самостоятельный анализ данных, который позволил сделать следующие выводы. Для орто-II фазы при $x \leq 0,57$ функция следует закону $N_{ab}(\omega_C) = (2-2,2)x$. При $x = 0,65$ четко прослеживается скачок спектральной функции на величину $\Delta N_{ab} \approx 0,2$, обусловленный удвоением числа цепочек при переходе в орто-I фазу (такой же величины скачок спектральной функции характерен для цепочечной плоскости CuO_x). При допировании фазы орто-I результаты экспериментов [2] и [15] соответствуют зависимости $N_{ab} \approx 1,5x$. В итоге при $x = 1$ значение $N_{ab}(\omega_C)$ оказывается равным $1,75-1,8$ в согласии с уже цитируемой величиной $1,8$ из работы [2]. В единицах интегральной межзонной проводимости $\hbar Q^{CT} = 3000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$ это означает, что при $x = 1$, когда в ячейке появляется одна дырка,

$$\frac{1}{Q^{CT}} \int_0^{\omega_C} \Sigma_{ab}^{\text{meas}}(\omega) d\omega = \frac{Q^D}{Q^{CT}} N_{ab}(\omega_C) \approx 1,$$

поскольку для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ значение параметра $Q^{CT}/Q^D = 1,75$. Следовательно, во внутризонную проводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ «перекачивается» примерно $30 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$ для ab -плоскости на один градус температуры СП перехода ($\approx 10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}/\text{К}$ для каждой из трех структур ab -плоскости, что равно значению для плоскости CuO_2 в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$).

Как уже отмечалось, в системе $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ перенос межзонной проводимости только частично определяет внутризонную проводимость. С целью выделения вклада межзонной проводимости на рис. 4,а в соответствии с соотношением (13) показаны графики для $N(\omega)$ плоскости CuO_2 в зависимости от $\arctg[\omega/(\omega+\omega_g)]$ для $x=0,6$ и $\approx 0,95$. Графики построены по измеренным на бездвойниковых кристаллах значениям $N_a(\omega)$ [2]. В широком интервале энергий от 0,07 до 1,25 эВ наблюдается хорошее согласие с функциональной зависимостью (13). Наклоны прямых составляют 0,85 и 1,1 при $x=0,6$ и 0,95 соответственно. Величины наклонов неплохо согласуются со значениями $(1/3-1/4)x Q^{CT}/\beta Q^D$ выражения (13), где коэффициент $(1/3-1/4)$ учитывает парциальное заселение дырками одной плоскости CuO_2 в орто-II и орто-I фазах. Так, для $x=0,6$ ожидаемое значение наклона равно 0,83, а для $x=0,95$ почти единице. В то же время, в отличие от ситуации с $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, прямые на рис. 4,а не стремятся асимптотически к нулю, демонстрируя тем самым, что вблизи нулевой частоты имеется другой интегральный вклад, не связанный с переносом межзонной проводимости. Следовательно, плоскость CuO_2 в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ находится в смешанном состоянии (8) с двумя группами сосуществующих носителей p - и d -типов. Однако вклад в суммарную интегральную проводимость низкочастотной составляющей весьма мал и определяется узким друдевским максимумом p -дырок*. Из рис. 4,а следует, что отношение $N(0)/N(\omega_C) \approx 1/6$ мало даже в области сильного допирования ($x \approx 0,95$) и уменьшается при снижении уровня допирования. Таким образом, для плоскости CuO_2 в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x \leq 0,1$) и $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x \leq 0,95$) в интервале допирования, когда температура СП перехода повышается, интегральная внутризонная проводимость определяется преимущественно недрудевской составляющей спектра. В свою очередь, эта широкополосная d -составляющая полностью обязана межзонной компоненте «надщелевых» возбуждений.

Замедление темпа роста СП температуры и потеря сверхпроводимости, как было видно на примере $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, связаны с формированием друдевского максимума p -носителей, в котором сосредоточен спектральный

вес проводимости. В $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ вся трансформация спектра проводимости происходит только в плоскости CuO_2 . В $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, как следует из рис. 4,а, даже при $x=0,95$ на пороге режима «overdoping» с потерей сверхпроводимости ($x > 0,95$) интегральный спектр CuO_2 определяется в основном d -составляющей. Весьма неожиданным оказалось, что в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ цепочечная структура CuO_x , а не плоскость CuO_2 , является ответственной за формирование мощного друдевского максимума и потерю корреляционного перераспределения спектров.

На рис. 4,б представлены данные, иллюстрирующие зависимость спектральной функции цепочечной структуры $N_{b-a}(\omega)$ от $\arctg[\omega/(\omega+\omega_g)]$ при $x=0,6$ и $\approx 0,95$ ($T_c = 91$ К). Точки на этом рисунке получены по значениям $(N_b(\omega) - N_a(\omega))$, взятым из работы [2]. Как видно, при $x=0,6$ структура CuO_x находится в смешанном состоянии (8). Для $x=0,95$ наблюдается заметное отклонение от частотной зависимости (13) во всей области частот. На рис. 4,в показана $N_{b-a}(\omega)$ для $x=0,95$ в функции от $\arctg(\omega/\Gamma_0)$ простой модели Друде (15) с величиной затухания $\hbar\Gamma_0 = 0,3$ эВ. Вплоть до 1 эВ экспериментальные точки укладываются на прямую, наклон которой равен 0,4. Для орто-I фазы 50% дырок находятся в цепочечной структуре CuO_x , поэтому для индекса $x=0,95$ ожидаемое значение наклона прямой (15) составляет 0,3. Качественное и количественное согласие свидетельствуют в пользу утверждения о том, что p -металлизация цепочек исключает перенос межзонной проводимости и приводит к потере сверхпроводимости всей ячейки $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Укажем в этой связи, что ИК исследования оптической проводимости совершенных монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при $x=0,95$ показали существование хорошо упорядоченных в двумерную структуру цепочек с высокой металлической проводимостью $\approx 2000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [23]. В этой же работе было продемонстрировано, что сверхпроводящий конденсат существует не только в плоскости CuO_2 , но и в структуре CuO_x , т.е. сверхпроводимость цепочек не является наведенной. Как видно на рис. 4,б, при увеличении допирования от $x=0,6$ до 0,95 в цепочках действительно реализуется

* Судя по данным [24], динамический характер внутризонной компоненты наблюдается также при допировании сверхпроводящих Tl-, Bi-, Nd-образцов ВТСП.

динамический характер спектров проводимости, свойственный металлу со сверхпроводящими свойствами: спектр трансформируется от d -составляющей, выделенной прямой, к p -древеской*. Можно ожидать, что при меньших индексах допирования, $x < 0,6$, в орто-II фазе внутризонная проводимость CuO_x в еще большей степени определяется d -составляющей. Поэтому на начальном этапе металлизации Y-системы плоскости CuO_2 и CuO_x , как и CuO_2 в La-системе, находятся, по-видимому, в состоянии (7) с доминирующим влиянием межзонных возбуждений на интегральную внутризонную проводимость.

Заключение

1. В настоящее время для анализа эволюции спектров оптической проводимости металлической фазы ВТСП в области внутризонных переходов используются два подхода на основе однокомпонентной и двухкомпонентной моделей. В рамках однокомпонентной модели вся оптическая проводимость задается аномальным древеским спектром свободных носителей, в котором плазменная частота и затухание зависят от частоты:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\omega_p^2(\omega)\Gamma(\omega)}{4\pi(\omega^2 + \Gamma^2(\omega))}. \quad (16)$$

В системе ВТСП из-за длинных времен релаксации зарядовых или спиновых возмущений, сравнимых с временами свободного движения электронов, необходимо вводить в рассмотрение комплексную функцию памяти о процессах взаимодействия, что приводит к частотной зависимости эффективной массы ($\omega_p^2(\omega) \sim 1/m^*(\omega)$) и затухания. Например, для «маргинальной ферми-жидкости» [25] затухание линейно зависит от частоты, $\Gamma \sim \alpha\omega$ с коэффициентом $\alpha = 0,6-1,2$, определяемым типом материала ВТСП, уровнем его допирования, температурой [26]. Сильная частотная зависимость эффективной массы прослеживается не далее $\approx 0,5$ эВ и в области частоты кроссовера $m^* \rightarrow m_0$ [2,26].

Двухкомпонентная модель определяет оптическую проводимость ВТСП на основе суммарной комбинации классического древеского (14) и аномального древеского спектра (16) [21,27,28] или суммарной комбинации древеского спектра (14) и

лорентцевского спектра, обусловленного переходами связанных электронов [24,28]:

$$\sigma_{MIR} = \frac{\omega^2 S^2 \Gamma_{MIR}}{4\pi((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{MIR}^2)}. \quad (17)$$

Здесь $\hbar\omega_0 \approx 0,2-1$ эВ — резонансная частота лорентцевского контура (17); $S \approx 1$ эВ — сила осциллятора перехода; $\Gamma_{MIR} \approx 0,5-1$ эВ — затухание с характерными для ВТСП величинами [24]. Введение в рассмотрение (17) позволяет учитывать эффекты локализации, присущие носителям на частотах MIR-области спектра. Естественно, возможны различные комбинации рассмотренных подходов. Для межзонных переходов спектр проводимости с переносом заряда задается лорентцевским контуром (17) с параметрами $\hbar\omega_0 \approx 2$ эВ; $S, \Gamma \approx 1-2$ эВ. В общем случае для определения эволюционных изменений спектра с допированием, температурой и т. д. по измеренным данным о $\Sigma^{\text{meas}}(\omega)$ приходится восстанавливать и согласовывать между собой несколько параметров, определяющих (14), (16), (17), что зачастую приводит к неоднозначным результатам, зависящим еще и от выбранной модели.

В настоящей работе генезис спектров оптической проводимости при допировании ВТСП исследован с использованием интегральных характеристик $\int \Sigma^{\text{meas}}(\omega) d\omega$. Интегральный спектр оптической проводимости металлической фазы S^{DM} в области внутризонных переходов верифицирован в виде двух составляющих ($S^{DM} = S_p + S_d$), относящихся к двум группам сосуществующих носителей преимущественно p - и d -характера. В электронной структуре ВТСП этим носителям соответствуют широкая и узкая зоны, существование которых подтверждается ARPES-экспериментами [29] и весьма обстоятельно обсуждается в [13]. Интегральный спектр S_p описывает поведение классических древеских носителей, а интегральный спектр S_d характеризует более локализованные d -носители и полностью определяется при допировании «перекачкой» интегральной межзонной проводимости S^{CT} в дырочную зону, $\Delta S_d = -\Delta S^{CT}$. В результате можно говорить, что в данной модели оптические возбуждения с переносом заряда участвуют в формировании металлических свойств ВТСП: интегральный спектр d -составляющей определяется двумя важнейшими параметрами межзонной проводимости — величиной оптической (диэлектрической) щели $\hbar\omega_g$ и характерной

длиной Cu–O связи a_0 в ab -плоскости ВТСП материалов. При описании частотных зависимостей интегральной проводимости принципиальным моментом явилось введение «щелевого» затухания $\Gamma = \omega_g / 2$ для межзонных возбуждений. Отметим в этой связи, что, как показывает предварительный анализ, двухкомпонентная модель (друдевский спектр (14) плюс «щелевой» спектр (12)) позволяет с точностью не хуже 10% описывать также экспериментальные данные о $\Sigma_a^{\text{meas}}(\omega)$ и $\Sigma_b^{\text{meas}}(\omega)$ во всей области $\omega \leq \omega_C$.

2. Сопоставление теоретических соотношений интегральной проводимости с экспериментальными результатами для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в широкой области частот до 1,5 эВ и при индексах допирования от начала металлизации и до потери сверхпроводимости подтверждает существование двух групп носителей с разной степенью локализации и связи с межзонными переходами. Между интегральными характеристиками оптической проводимости этих групп носителей устанавливается динамическое равновесие. На стадии допирования, когда критическая температура СП перехода повышается, внутрizonная проводимость в основном определяется d -составляющей, которая появляется вследствие корреляционного переноса «надщелевых» межзонных возбуждений в узкую дырочную зону. Усиление интегрального вклада свободных друдевских p -носителей, не связанных с «надщелевыми» возбуждениями, замедляет рост температуры СП перехода и приводит в конечном итоге к появлению обычного некоррелированного металла с потерей сверхпроводимости. В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ динамическое равновесие устанавливается в плоскости CuO_2 , но в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ответственной за потерю сверхпроводимости выступает друдевская металлизация цепочечной структуры CuO_x .

Сильная взаимосвязь межзонных возбуждений с дырочными носителями, имеющими заметный локальный характер, подтверждается оптическими экспериментами с неоднородными пленками $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при пропускании через них постоянного тока [30]. В токовом режиме, когда носители забрасываются в области пространственной локализации, интенсивность межзонного поглощения увеличивается (таково же поведение оптического поглощения при снижении уровня допирования). После прерывания тока, когда носители делокализуются, межзонное поглощение

уменьшается, что соответствует режиму увеличения индекса допирования с усилением p -металлизации.

3. Итак, в области существования нормальной металлической фазы CuO_2 и CuO_x наблюдается корреляционное перераспределение спектров оптической проводимости при условии, что в системе имеются локализованные (узкозонные) d -носители. Именно в систему тяжелых d -носителей интегрально перекачивается межзонная проводимость, однако включение канала межзонного переноса происходит благодаря конечной степени p - d -гибридизации с широкозонными кислородными p -носителями. При этом интегральная проводимость d -носителей определяется межзонными электронными возбуждениями с энергией не меньше оптической (диэлектрической) щели в электронной структуре ВТСП. По мере усиления гибридации, а также увеличения числа d -носителей возрастает абсолютное значение интегральной межзонной проводимости, «перекачанной» в дырочную зону (примерно $10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{эВ}$ на каждый градус температуры СП перехода) и соответственно увеличивается критическая температура СП перехода. Вместе с тем усиление гибридации уменьшает степень локализации и увеличивает число широкозонных легких p -носителей (узкая d -зона на уровне Ферми размывается, сливается с широкой p -зоной с одновременным заполнением диэлектрической щели). Поскольку p -носители не связаны с межзонными возбуждениями, на определенном этапе допирования гибридация выступает уже как фактор, препятствующий дальнейшему повышению критической температуры. Достаточно одной из кислородно-медных плоскостей CuO_2 или CuO_x в ячейке ВТСП перейти в преимущественно p -металлическое состояние со стандартным друдевским спектром носителей, как возникает некоррелированный металл с потерей высокотемпературной сверхпроводимости.

Автор выражает признательность И. Я. Фуголь за плодотворное обсуждение научных проблем, рассматриваемых в работе.

1. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, *Phys. Rev.* **B43**, 7942 (1991).
2. S. L. Cooper, D. Reznik, A. Kotz, M. A. Karlow, R. Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, J. Giapintzakis, D. M. Ginsberg, B. W. Veal, and A. P. Paulikas, *Phys. Rev.* **B47**, 8233 (1993).
3. S. Tajima, *Appl. Supercond.* **1**, 313 (1993).
4. H. Eskes, M. B. J. Meinders, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1035 (1991).
5. E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).

6. L. D. Rotter, Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Field, U. Welp, C. W. Crabtree, J. Z. Liu, Y. Fang, G. Vandervoort, and S. Fleshler, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2741 (1991).
7. I. Fugol, G. Saemann-Ischenko, V. Samovarov, Yu. Rybalko, V. Zhuravlev, Y. Strobel, B. Holzäpfel, and P. Berberich, *Solid State Commun.* **80**, 201 (1991); И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, Ю. И. Рыбалко, В. М. Журавлев, *СФХТ* **4**, 109 (1991).
8. H. L. Dewing, and E. K. H. Salje, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 50 (1992).
9. V. I. Kudinov, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, and E. Landeranta, *Phys. Lett.* **A151**, 358 (1990).
10. G. Nieva, E. Osqñiguil, J. Guimpel, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, M. B. Maple, and Ivan K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2159 (1992).
11. Th. Pruschke, M. Jarrell, and J. K. Freericks, *Adv. Phys.* **44**, 187 (1995).
12. И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, *ФХТ* **22**, 1241 (1996).
13. Э. А. Пашницкий, *ФХТ* **21**, 995 (1995).
14. В. М. Локтев, *ФХТ* **22**, 3 (1996).
15. A. Zibold, L. Widder, H. P. Geserich, G. Braucle, H. Claus, H. v. Löhneysen, N. Nucker, A. Erb, and G. Muller-Vogt, *Physica* **C212**, 365 (1993).
16. S. L. Cooper, G. A. Thomas, A. J. Millis, P. E. Sulewski, I. Orenstein, D. H. Rapkine, S. -W. Cheong, and P. L. Trevor, *Phys. Rev.* **B42**, 10785 (1990).
17. G. Yu., C. Lee, D. M. Mihailovic, A. Heeger, G. Fincher, N. Herron, and E. McCarron, *Phys. Rev.* **B48**, 7545 (1993).
18. P. F. Wood and M. A. Abdel-Raouf, *Phys. Rev.* **B51**, 11773 (1995).
19. J. B. Goodenough and J. -S. Zhou, *Phys. Rev.* **B49**, 4251 (1994).
20. J. Lorenzana and L. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 861 (1993).
21. S. Tanaka, *Physica* **C169**, 271 (1991).
22. S. Etemad, D. E. Aspnes, P. Barboux, G. W. Hull, M. K. Kelly, J. M. Tarascon, R. Thompson, S. L. Herr, K. Kamaras, C. D. Porter, and D. B. Tanner, *Mater. Res. Soc. Meeting*, Boston, MA USA (1988).
23. D. N. Basov, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, B. Dabrowski, M. Qnijada, D. B. Tanner, J. P. Rice, D. M. Ginsberg, and T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 598 (1995).
24. P. Calvani and S. Lupi, *Solid State Commun.* **85**, 665 (1993).
25. C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
26. A. V. Puchkov, D. N. Basov, and T. Timusk, *Pseudogap State in High-T Superconductors: an Infrared Study, Preprint to J. Phys. Condens. Matter* (1996).
27. Y. Yagil, F. Baudenbacher, M. Zhang, I. R. Birch, H. Kinder, and E. K. H. Salje, *Phys. Rev.* **B52**, 15582 (1995).
28. M. A. Quijada, D. B. Tanner, F. C. Chou, D. C. Johnston, and S. -W. Cheong, *Phys. Rev.* **B52**, 15485 (1995).
29. D. S. Dessau, Z. -X. Shen, D. M. King, D. S. Marshall, L. W. Lombardo, P. H. Dickinson, A. G. Loeser, J. DiCarlo, C. -H. Park, A. Kapitulnik, and W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2781 (1993).
30. В. Н. Самоваров, *ФХТ* **39**, 1747 (1997).

Correlation redistribution of optical conduction spectra of HTSC: the contribution of interband excitations to the formation of a metal state of

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

V. N. Samovarov

A phenomenological model of redistribution of interband conductivity responsible for by electron transitions through optical (dielectric) gap $\hbar\omega_g$ to intraband conductivity of hole carriers is proposed for high- T_c chemically doped superconductors. The relation between intra- and interband conductivity components is treated in terms of the spectrum functions $N(\omega) \sim \int \sigma(\omega) d\omega$ for the integral conductivity of a normal phase. Two groups of coexisting carriers (p - and d -types) with different extent of the relation

to interband transitions are found. The integral conductivity of narrow band d -carriers is determined by interband excitations with gap decay $\Gamma \sim \omega_g$. The integral conductivity of wide band p -carriers is not related to interband excitation and is dictated by Drude's standard spectrum. The spectral functions are compared to the published data for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in the doping region from the onset of metallization to the loss of superconductivity. Good agreement with experiment suggests that: i) at the stage of doping with increasing superconducting transition temperature the integral intraband conductivity is primarily dictated by the d -component into which the interband excitations are transferred and ii) as soon as one of the CuO_2 or CuO_x planes passes to a p -metallic state, an uncorrelated metal with superconductivity loss may result.