

Проявление хаббардовских и ковалентных корреляций в спектрах поглощения пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

В. В. Еременко, В. Н. Самоваров, В. Н. Свищев, В. Л. Вакула,
М. Ю. Либин, С. А. Уютнов

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: eremenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2000 г., после переработки 13 апреля 2000 г.

В области энергий 0,3–3 эВ измерены спектры поглощения монокристаллических пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ разного уровня допирования от $x \approx 0,35$ до $x \approx 0,9$. Проведен анализ спектрального состава поглощения с учетом внутризонных и межзонных переходов, а также локальных dd -переходов в ионе Cu^{2+} . Сделан вывод, что dd -полоса (переход $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ при 1,5 эВ) отражает усиление ковалентных связей (pd -гибридизацию) при металлизации, а спектральная особенность при $\approx 1,8$ эВ несет информацию о вкладе электронных корреляций, поскольку она чувствительна к открытию спиновой щели в диэлектрике и к антиферромагнитным флуктуациям в металле. Ковалентный ($\approx 1,5$ эВ) и корреляционный ($\approx 1,8$ эВ) максимумы поглощения при металлизации конкурируют между собой. Однако сосуществование этих полос в металле дает основание говорить о справедливости модели корреляционного полярона — носителя заряда, создающего вокруг себя область ковалентных связей в хаббардовской матрице антиферромагнитных флуктуаций.

У діапазоні енергій 0,3–3 еВ проведено вимірювання спектрів поглинання монокристалічних плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ різного рівня допування від $x \approx 0,35$ до $x \approx 0,9$. Проведено аналіз спектрального складу поглинання з урахуванням внутрішньзонних і міжзонних переходів, а також локальних dd -переходів в іоні Cu^{2+} . Зроблено висновок, що dd -смуга (перехід $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ при 1,5 еВ) відстежує зміцнення ковалентних зв'язків (pd -гібридизацію) при металізації, а спектральна особливість при $\approx 1,8$ еВ містить інформацію про внесок електронних кореляцій, оскільки вона чутлива до відкриття спінової щілини у діелектрику та до антиферромагнітних флуктуацій у металі. Ковалентний ($\approx 1,5$ еВ) і кореляційний ($\approx 1,8$ еВ) максимуми поглинання при металізації конкурують між собою. Проте співіснування цих смуг у металі дає змогу говорити про справедливість моделі кореляційного полярона — носія заряду, що створює навколо себе область ковалентних зв'язків у хаббардівській матриці антиферромагнітних флуктуацій.

PACS: 74.72.Bk, 74.72.Dn

1. Введение

Медно-оксидные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) относятся к системам с сильными электронными (хаббардовскими) корреляциями. Для них вильсоновский параметр, характеризующий отклик системы на включение корреляций $R_W = [\pi^2 k_B^2 / (3\mu_B^2)] (\chi_0 / \gamma) \approx 2$, где χ_0 и γ — магнитная восприимчивость и коэффициент при электронной части теплоемкости (в отсутствие корреляций $R_W = 1$). Известен ряд других материалов с высокими значениями $R_W \approx 2$, которые, однако, не являются сверхпроводниками или

имеют низкие критические температуры сверхпроводящего перехода. К ним относятся различные pd -соединения d -металлов и p -лигандов, соединения с тяжелыми фермионами на основе редкоземельных f -металлов, слоистый материал Sr_2RuO_4 изоструктурный $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [1–3]. Конкретными примерами могут служить не-сверхпроводящая металлическая фаза $\text{NiSe}_{1-x}\text{S}_x$ с $R_W \approx 2$ и сверхпроводящие фазы UPt_3 ($T_c \approx 0,5$ К) и Sr_2RuO_4 ($T_c \approx 1$ К) с $R_W = 1,7–1,9$. Поэтому кулоновские корреляции сами по себе

недостаточны для возникновения высокотемпературной сверхпроводимости.

Для ВТСП важную роль играет не только фактор электронных корреляций, но и размерность системы. Низкотемпературные сверхпроводящие материалы с сильными электронными корреляциями являются, как правило, трехмерными металлами при комнатной температуре, или при понижении температуры они быстро становятся трехмерными (например, Sr_2RuO_4 [3]). ВТСП с активной плоскостью CuO_2 в широкой области температур и допирования остаются квазидвумерными: в антиферромагнитной (АФ) фазе отношение значений продольного и поперечного обменных интегралов составляет $J_{\parallel}/J_{\perp} \approx 10^4$, в металлической фазе отношение проводимостей $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 10^3-10^4$. Хорошо выраженный металлический ход сопротивления вдоль c -оси и доминирование друдевской компоненты оптической проводимости для поперечного направления в Y - и La -соединениях наблюдаются в области выше оптимального допирования, где образцы начинают терять сверхпроводящие свойства [1,4].

Важность $2D$ -электронных корреляций для ВТСП не вызывает сомнений. Их учет необходим при построении фазовой диаграммы и объяснении перехода в АФ диэлектрическое состояние с сильными электронными корреляциями; для описания плотности состояний в АФ фазе и существования в ней диэлектрической щели с переносом заряда; для понимания роли магнитных степеней свободы с сильно развитыми АФ флуктуациями ближнего порядка при температурах, заметно превышающих неелевскую T_N . В металлической $2D$ -фазе значительный вклад кулоновских взаимодействий, пусть даже ослабленных, рассматривается как причина сохранения магнитных флуктуаций (возможных переносчиков спаривания носителей), а также спиновой псевдощели и хаббардовской щели с переносом заряда от кислорода к меди. Эти особенности металлической $2D$ -фазы приводят к целому ряду необычных электрических, оптических, магнитных свойств, что в совокупности позволило назвать металлическую фазу ВТСП «странным металлом», «почти антиферромагнитной ферми-жидкостью» [5–7]. Большинство теоретических подходов к изучению этого состояния проводятся в рамках t - J -модели, различные аспекты этих рассуждений, с точки зрения адекватного описания экспериментальных данных, изложены, например, в [5–9].

Противоположным по своей природе является ковалентный вклад в электронные свойства, при котором электроны стремятся к обобществлению.

К сверхпроводникам, построенным на основе ковалентных связей, относятся квазидвумерные (слоистые) дихалькогениды переходных металлов с $T_c \leq 10$ К, для которых электронные корреляции несут существенны [10]. В случае интеркалирования органических молекул расстояние между металлическими слоями с ковалентными связями можно увеличить до 50 \AA , но T_c при этом практически не меняется. Соединение $\text{TaS}_2(\text{Py})_{0.5}$ с пиридином переходит даже в режим «квазидвумерной сверхпроводимости» с классическим фонным механизмом спаривания [10].

При формировании спектра носителей в ВТСП фактор pd -ковалентности также является весьма существенным, и он, вообще говоря, сосуществует с фактором кулоновских корреляций. Наиболее показательной в этом плане является предложенная в [11] модель корреляционного полярона, который представляет собой носитель заряда, создающий вокруг себя область ковалентных связей со слабыми электронными корреляциями, но вне этой области сохраняется матрица сильных хаббардовских взаимодействий. При магнитном упорядочении корреляционный полярон одет в «шубу» антиферромагнитных флуктуаций [11]. В настоящее время ясно, что в любой модели купратных ВТСП нельзя обойтись без учета взаимной конкуренции и сосуществования pd -смешивания и хаббардовских взаимодействий.

Все сказанное позволяет утверждать, что одной из важных экспериментальных задач является изучение баланса корреляционных (АФ флуктуационных) и ковалентных вкладов при изменении уровня допирования и температуры ВТСП, в том числе при сверхпроводящем переходе.

В данной работе ставилась задача найти оптические «метки» для диагностики указанного баланса взаимодействий. Были проведены подробные измерения спектров поглощения монокристаллических пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ разного состава в ближней ИК и видимой областях спектра (0,3–3 эВ). Полученные данные дают основание утверждать, что корреляционный вклад (влияние АФ флуктуаций) отслеживает полоса поглощения вблизи 1,8 эВ, а ковалентный вклад — две dd -полосы вблизи 1,5 и 2,3 эВ. При допировании эти спектральные особенности, конкурируя между собой, сосуществуют в металле с $T_c = 73,5$ К. Такая картина трактуется нами как доказательство существования корреляционного полярона.

2. Постановка оптических экспериментов

Частотный диапазон, актуальный для изучения электронной структуры ВТСП при изменении допирования и температуры, простирается от дальней инфракрасной и вплоть до ультрафиолетовой области. Достаточно заметить, что при энергии квантов, значительно превышающей величину сверхпроводящей щели в ВТСП, обнаружена оптическая чувствительность к сверхпроводимости [12,13]. Подобный эффект не имеет аналога в классических сверхпроводниках.

В высокочастотной области $\hbar\omega > 10^{-1}$ эВ оптический спектр купратных ВТСП является многокомпонентным. Здесь располагаются внутризонные (MIR) переходы ($\hbar\omega < 1$ эВ), межзонные с переносом заряда (*charge-transfer transitions*, СТ-переходы) при $\hbar\omega > 1,7$ эВ, переходы в локальных центрах Cu^{2+} и Cu^+ (0,5–4 эВ). Для исследования ковалентных связей особый интерес представляют переходы в ионе Cu^{2+} , находящемся в поле кислородных лигандов. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ион Cu^{2+} плоскости CuO_2 находится в пятикоординационном окружении так, что в вершине пирамиды оказывается апексный кислород $\text{O}(4)$. В поле кубической симметрии O_h -орбитали Cu^{2+} ($3d^9$) расщеплены, как известно, на дважды вырожденное состояние e_g и трижды вырожденное t_{2g} (см. рис. 1). Аксиальное растяжение пирамиды снимает вырождение, и на свободную (дырочную) орбиталь $d_{x^2-y^2}$ реализуются следующие *dd*-переходы (см. рис. 1): $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ($a_{1g} \rightarrow b_{1g}$), $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ($b_{2g} \rightarrow b_{1g}$), $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ($e_g \rightarrow b_{1g}$). В зависимости от типа лигандного атома и степени тетрагонального (D_{4h}) искажения энергии переходов изменяются, но в целом переходы располагаются в области 0,5–2,5 эВ [14]. Для ВТСП экспериментальные данные и теоретические оценки для нижайшего перехода $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ дают величину $\approx 0,5$ эВ [8,15]. Для целей настоящей работы представляет интерес переход $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Как и все остальные четно-четные *dd*-переходы, он запрещен в поглощении, однако в виде слабой спектральной особенности вблизи 1,5 эВ этот переход наблюдался в поглощении диэлектрической фазы купратов La_2CuO_4 и $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [15]. Коэффициент поглощения невелик ($\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$).

Вместе с тем в силу *dd*-запрета этот переход хорошо выражен в спектре комбинационного рассеяния (КР) диэлектрической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с индексами $x < 0,4$ при 1,5 эВ [16] и 1,56 эВ [17]. При увеличении допирования свыше $x \approx 0,4$ этот переход в спектрах КР сильно ослабляется [16]. Такое поведение спектров КР

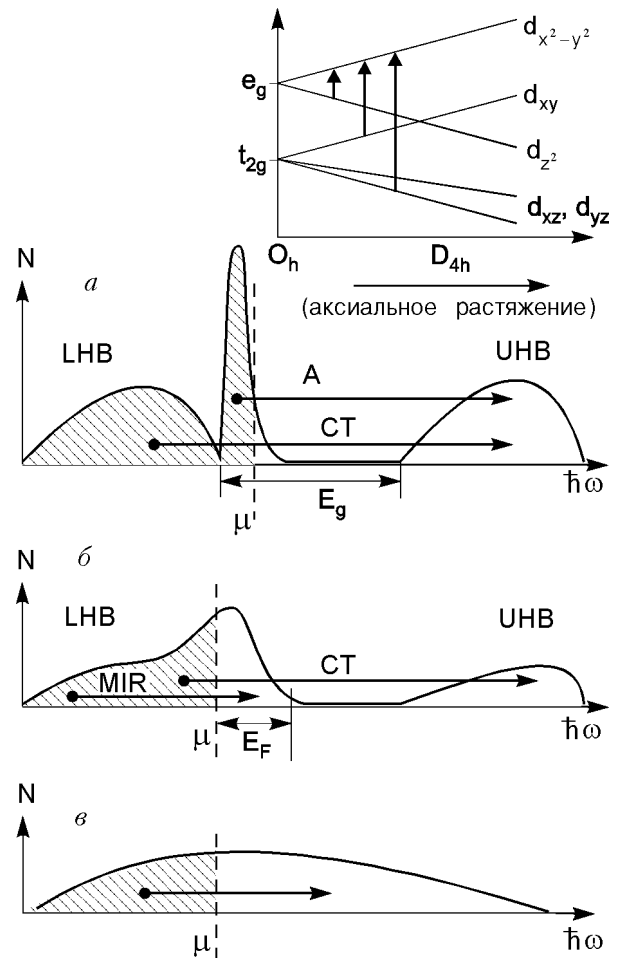


Рис. 1. Схематическое изображение расщепления *d*-орбиталей Cu^{2+} и спектральной зависимости плотности состояний для разных уровней допирования: недостаточное (а); оптимальное (б); передопирование (в). Стрелками указаны возможные оптические переходы, ЛНВ и УНВ – нижняя и верхняя зоны Хаббарда соответственно.

говорит о том, что снятие *dd*-запрета связано с усилением *pd*-смешивания при допировании. Поэтому степень проявления этого перехода в спектрах поглощения может служить мерой *pd*-ковалентности. Отметим, что ковалентность наиболее сильно увеличивает поглощение для *dd*-переходов, повышая коэффициент поглощения до значительного для разрешенных переходов с переносом заряда $\alpha \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ [14]. Важность *pd*-гибридизации для усиления спин-разрешенных *dd*-переходов в медных оксидах теоретически обоснована в [18].

Обратимся теперь к возможности исследования корреляционного вклада по спектрам поглощения. В общем случае в хаббардовских системах электронные корреляции приводят к появлению пика плотности состояний для квазичастиц вблизи вершины нижней зоны Хаббарда (ЗХ), отде-

ленной от верхней ЗХ хаббардовской щелью (см. рис. 1). Эта особенность возникает независимо от выбранного подхода для получения спектральной зависимости плотности состояний $N(\omega)$: однозонная хаббардовская модель с учетом [1,7] и без учета [19] АФ флуктуаций, поляронная модель медно-кислородных синглетов Жанга — Райса [20], модель с бесконечной размерностью пространства [21]. В частности, в рамках «магнитного» подхода появление пика в структуре $N(\omega)$ есть следствие взаимодействия носителей заряда с АФ флуктуациями, которые интенсивно развиваются в области температур ниже характерной величины энергии обменного взаимодействия $J \approx 4t^2/U \approx 10^3$ К, где $t \approx 0,2-0,3$ эВ — амплитуда межузельного переноса, а $U \approx 2-3$ эВ — значение эффективной хаббардовской энергии в купратных оксидах. Для модели с бесконечной размерностью пространства появление пика плотности состояний рассматривается как проявление коллективного резонанса Кондо [21]. В любом случае пик есть следствие образования когерентных состояний для квазичастиц. Ширина этого когерентного пика определяется рождением и исчезновением магнонов при движении носителей тока и приблизительно равна $3J$ в металлической фазе [9]. Пик расположен на фоне широкого континуума некогерентных дырочных состояний верхней и нижней ЗХ. Ширина нижней ЗХ составляет примерно $8t \approx 2$ эВ. С увеличением допирования и приближением к обычному металлу с фермиевским вырождением спектральный вес когерентной составляющей увеличивается из-за уменьшения веса некогерентной составляющей (прежде всего вследствие перераспределения состояний верхней ЗХ в прифермиевскую область и в область оптической щели). Уменьшение состояний в верхней ЗХ должно приводить к существенному снижению интенсивности межзонных СТ-переходов через оптическую щель E_g при металлизации (см. рис. 1). Одновременно должны усиливаться внутризонные переходы из нижней ЗХ в расширяющуюся при допировании область когерентных дырочных состояний. Эти переходы в основном располагаются при $\hbar\omega < E_g$ в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах (средняя ИК область). Такое перераспределение состояний рассматривалось в разных моделях, учитывающих электронные корреляции [1,7,19,21]. Поэтому интегральное перераспределение спектров поглощения между межзонными и внутризонными переходами (также спектров оптической проводимости) отражает эволюцию корреляционного вклада.

Другой подход к изучению корреляционных эффектов, на котором было сосредоточено основное внимание в данной работе, основан на выделении в спектрах поглощения спектральной особенности, несущей информацию о когерентном максимуме плотности состояний. Для когерентного максимума характер дисперсии носителей заряда зависит от направления квазиимпульса. Так, вдоль направления Γ -М зоны Бриллюэна носители интенсивно взаимодействуют с АФ флуктуациями и, как следствие, имеют большую массу (*hot quasiparticles*), но для других направлений 2D-зоны Бриллюэна взаимодействие сильно ослаблено (*cold quasiparticles*) (см. [22] и ссылки). Отметим, что, согласно общему положению, для межзонных оптических переходов поглощение, связанное с переходами из зоны тяжелых дырок, доминирует над поглощением из зоны легких дырок. В случае достаточно тяжелой дырки на длинноволновом краю межзонных переходов даже в металле может формироваться «экситоноподобный» максимум поглощения [23]. В этой связи упомянем известную феноменологическую модель Хирша [24], согласно которой в спектрах ВТСП должна содержаться узкая полоса, связанная с переходами из сильнокоррелированных (локализованных) состояний, расположенная на фоне более широкой полосы, обусловленной переходами из некоррелированных (зонных) состояний. Отметим, что тяжелые носители можно рассматривать как медные дырки, для которых корреляционный вклад значителен из-за возможности появления Cu^{3+} , а легкие — связать с движением кислородных дырок O^- . Ясно, что спектральная особенность для тяжелых дырок должна лежать вблизи щели с переносом заряда $E_g \approx 1,5-2$ эВ или содержаться в краевых «экситоноподобных» максимумах. В экспериментальной работе [25], следуя теоретическим выводам [20], полоса поглощения с максимумом $\hbar\omega \approx 2$ эВ на краю оптической щели с переносом заряда в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ отнесена за счет пика плотности состояний синглетов Жанга — Райса.

При учете магнитного упорядочения доказательством «корреляционной» природы узкой спектральной особенности должна служить ее взаимосвязь с магнитными степенями свободы, формирующими когерентный максимум. В этом плане особый интерес представляют исследования слабодопированной пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $x = 0,3-0,4$ на границе перехода к хорошо проводящему металлу, когда в наиболее сильной степени выражены корреляционные эффекты для тяжелых зонных носителей заряда. В этом погра-

ничном состоянии дальний АФ порядок уже достаточно сильно разрушен и при $T \approx 300$ К формируется спиновая жидкость с корреляционными АФ длинами $\xi \approx 100\text{--}150$ Å. (Отметим, что в слоистых купратах $T_N \approx J_{\perp}(\xi/a)^2$ [1], где $J_{\perp} \approx 0,2$ К — величина обменного взаимодействия между бислоями CuO_2 , $a \approx 4$ Å — расстояние между медными центрами. Для $x = 0,3\text{--}0,4$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ $T_N < 250$ К.) Согласно [7], в рамках спин-флуктуационной модели формирования когерентного максимума квазичастичная плотность состояний на уровне Ферми близка к максимальной (при $T \rightarrow 0$) в металле недалеко от границы перехода металл—диэлектрик. Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ такая ситуация будет отвечать фазе орто-II с $x < 0,6$ ($T_c < 60$ К).

3. Эксперимент

Измерения спектров поглощения монокристаллических тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ переменного состава проводились в двух спектральных диапазонах: в средней ИК области от 0,4 до 1 эВ и видимой области от 1,25 до 3 эВ. Использовали неполяризованный свет с ориентацией поля параллельно активной плоскости CuO_2 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ -оси кристалла). Частотную зависимость абсолютного коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ определяли из спектров пропускания и отражения ВТСП пленок относительно спектров пропускания чистых SrTiO_3 подложек, на которых эти пленки были выращены. Толщина пленок составляла $l = 2000$ и 2300 Å. Зависимость $\alpha(\omega)l$ находили из соотношения, связывающего спектр пропускания пленки $t(\omega)$ и спектр пропускания чистой подложки $t_0(\omega)$: $t(\omega) = t_0(\omega)(1 - R) e^{-\alpha l} (1 - R^2 e^{-2\alpha l})^{-1}$, где $R(\omega)$ — коэффициент отражения пленки.

Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в видимой области, где сосредоточены межзонные переходы, абсолютные величины $R(\omega)$ слабо зависят от частоты и остаются на низком уровне «диэлектрических» значений ($< 15\%$) даже в металлической фазе [26]. С учетом этого обстоятельства и значительных для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (так же, как для других медных оксидов) величин $\alpha l \approx 2$ пропускание пленок в видимой области практически полностью диктуется поглощением. Поэтому в видимой области отражение считали не зависящим от частоты.

Существенные частотные изменения $R(\omega)$ наблюдаются в средней ИК области, расположенной ниже плазменного минимума. В этой области, где сосредоточены межзонные переходы, значения $R(\omega)$ достигают 70%. Для надежного выделения контура поглощения $\alpha(\omega)$ в средней ИК области помимо спектров пропускания измеряли

спектры отражения. При измерениях отражения пленку освещали источником «Глобар» (он же использовался в измерениях пропускания в средней ИК области), а детектором сигнала служил сверхпроводящий болометр с низким уровнем шумов. Для достижения максимального отражения пленку освещали под углом 10° относительно нормали к поверхности. С помощью электромагнита, размещенного непосредственно в кристате и управляемого по заданной программе, пленка периодически на время ≈ 1 с закрывалась контрольным серебряным зеркалом. За это время измеряли среднее по десяткам отсчетов значение опорного отражения R_{ref} . Без зеркала измеряли средний сигнал от пленки $R(\omega)$. При сканировании частоты (или температуры при постоянной частоте) в автоматизированном режиме определяли R/R_{ref} (отражение серебра принималось $R_{\text{ref}} = 97,5\%$). Ранее по данной методике изучали температурный ход коэффициента отражения в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ на отдельных частотах в средней ИК области [27,28].

Измерения спектров пропускания пленок также проводили в режиме с опорным сигналом. В этом случае часть падающего на пленку светового потока отводилась на второй детектор, задающий опорный уровень $I_{\text{ref}}(\omega)$. На каждом шаге частотного сканирования автоматически измерялось среднее отношение интенсивностей прошедшего света $I(\omega)$ и опорного: $I(\omega)/I_{\text{ref}} \propto t(\omega)$ (или для случая чистой подложки $I_0(\omega)/I_{\text{ref}} \propto t_0(\omega)$). Такая методика позволяла определять с небольшой погрешностью ($< 5\%$) поведение $t(\omega)$ при заданном уровне допирования, а в видимой области измерять очень малые вариации поглощения $\Delta(\alpha l)$ при изменении температуры. Дело в том, что в видимой области температурные изменения отражения при нагреве и охлаждении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ незначительны ($\Delta R/R \leq 1\%$ [29]), но изменения пропускания $\Delta t/t \gg \Delta R/R$ [28]. В результате относительно некоторой начальной температуры T_0 величина $\Delta(\alpha l) = \alpha l(T_0) - \alpha l(T)$ связана с сигналом, измеренным в режиме с опорным уровнем, простым соотношением $\Delta(\alpha l) = -\ln [t(T)/t(T_0)]$. Методика с опорным сигналом дала возможность надежно измерять величины $\Delta(\alpha l) = 0,01$.

Работа проведена на монокристаллических с-ориентированных пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ серии «YS» ($l = 2000$ Å) и «BH» ($l = 2300$ Å), выращенных в Физическом институте Университета г. Эрланген (Германия) в отделе проф. Г. Займанн-Ищенко. Пленки приготовлены методом лазерного и прямоточного распыления мишеней.

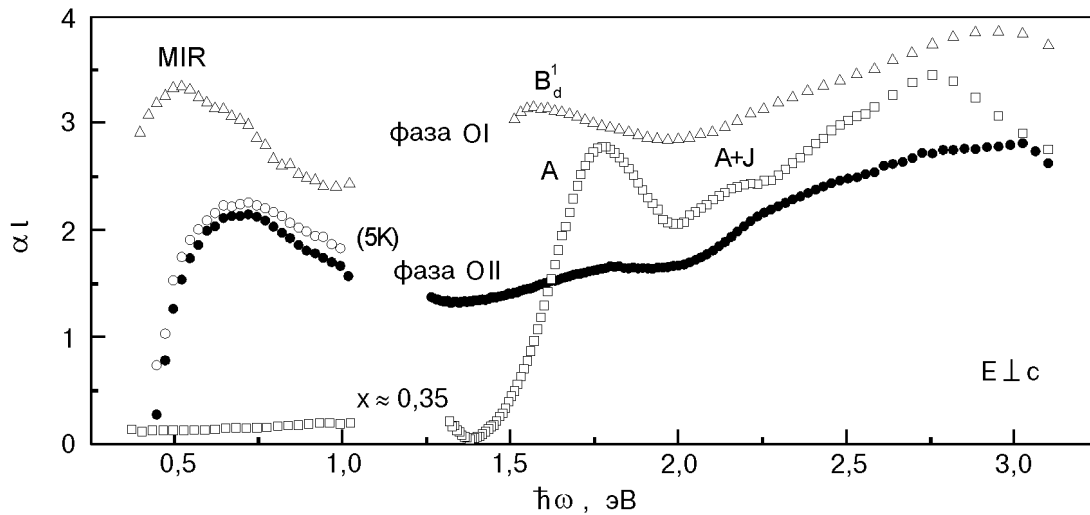


Рис. 2. Спектральная зависимость поглощения αl для монокристаллических пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ разной степени допирования: фаза орто-I с $T_c = 88 \text{ K}$ (Δ); фаза орто-II (образец 1 с $T_c = 59 \text{ K}$ (\circ), образец 2 с $T_c = 51 \text{ K}$ (\bullet)); пленка с $x \approx 0,35$ (\square) на границе перехода к металлу. Измерения выполнены при 300 K, а для пленки 1 с $T_c = 59 \text{ K}$ при 5 K.

Каждая пленка имела паспортные характеристики по магнитным и рентгеноструктурным параметрам. Ряд металлизированных пленок относился к фазе орто-II с $T_c < 60 \text{ K}$, другие — к фазе орто-I с $T_c > 60 \text{ K}$. В наборе пленок имелись диэлектрические с индексом допирования $x < 0,4$. Достаточно подробно (см. ниже) были проведены оптические исследования пленки «ВН», имеющей параметр $c = 11,820 \text{ \AA}$. По калибровочным данным [30] пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с этим значением параметра c имеет индекс допирования $x \approx 0,35$, т.е. находится на границе перехода антиферромагнитный диэлектрик — металл (судя по данным [30], пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $x \approx 0,4$ уже могут иметь критическую температуру $T_c < 10 \text{ K}$). Температурные измерения спектров поглощения этой пленки во многом прояснили картину появления dd -переходов и влияния на оптический спектр магнитных степеней свободы.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

4.1. Общий характер спектров поглощения

Рассмотрим сначала самые общие характеристики спектров поглощения пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в зависимости от допирования при 300 K. На рис. 2 представлены абсолютные спектры поглощения в видимой и средней ИК областях спектра для $x \approx 0,35$ и для двух состояний металла в ортофазах ОII ($T_c \leq 60 \text{ K}$) и ОI ($T_c > 60 \text{ K}$). Напомним, что в фазе ОII цепочки CuO_x образуют чередующуюся последовательность: заполненная — пустая — заполненная, а в фазе ОI пустующие цепочки

заполняются кислородом. Масштаб измеренных абсолютных значений поглощения составляет $\alpha l \approx 1,5\text{--}3$, что при толщине пленок, используемых в эксперименте, дает величину коэффициента поглощения $\alpha \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$.

Как следует из рис. 2, в слабодопированной фазе поглощение в средней ИК области очень мало, но выше 1,4 эВ, уже в видимой области, начинается резкий рост поглощения с последующим его усилением по мере продвижения в коротковолновую область. Отличительной особенностью спектров поглощения для $x \approx 0,35$ является существование на длинноволновом крае диапазона мощной полосы с максимумом при 1,77 эВ, которая, как будет показано ниже, хорошо описывается при 300 K гауссовым контуром с дисперсией $\sigma = 0,14 \text{ эВ}$. В дальнейшем будем называть ее полосой *A*. От *A*-полосы в коротковолновую область разворачивается континуальная составляющая, причем на ее фоне можно выделить еще один слабый максимум вблизи 2,1 эВ, обозначаемый в дальнейшем *A + J*. В целом весь спектр поглощения для $x \approx 0,35$, когда уровень Ферми лишь ненамного заходит в валентную зону, определяется межзонными переходами с переносом заряда через оптическую щель $\hbar\omega_g$, разделяющую валентную зону, слабо допированную дырками, и верхнюю зону (см. рис. 1, *a*). Отметим, что данные по фотопроводимости диэлектрика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ показывают существование оптической щели как порога фотопроводимости при $\hbar\omega_g = 1,7 \text{ эВ}$ [31], т.е. несколько ниже по энергии, чем максимум *A*-полосы.

При металлизации и переходе в фазу орто-II, как видно на рис. 2, наблюдается уменьшение

интегральной интенсивности СТ-поглощения во всей видимой области. Противоположным образом при металлизации ведет себя поглощение в средней ИК области, где формируется несимметричная MIR-полоса с максимумом $\approx 5500 \text{ см}^{-1}$ (0,7 эВ). Ее коротковолновый край, следуя рис. 1,а, должен располагаться при энергии порядка ширины когерентного максимума $3J \approx 0,3 \text{ эВ}$, что наблюдается в эксперименте. Медленно убывающее длинноволновое крыло обусловлено переходами из некогерентной (широкой $\approx 2 \text{ эВ}$) части $N(\omega)$ в когерентный максимум. Для образцов La, Y, Bi подобный вид MIR-полосы поглощения ранее был получен методом спектроскопии малых гранул ВТСП, внедренных в матрицу KBr [32].

Ниже спектры металлической фазы для нескольких пленок будут проанализированы подробно, в том числе с помощью разложения на составляющие. Однако уже сейчас остановимся на тех особенностях измеренных спектров, которые позволяют сделать важные предварительные выводы.

Видно, что A -полоса, хотя и сильно ослабляется, но сохраняется в фазе орто-II. При дальнейшей металлизации и переходе в фазу орто-I (в область оптимального допирования) поглощение в средней ИК и видимой областях увеличивается, а в видимой области становится даже несколько выше, чем в диэлектрике. При этом на красном крае видимой области доминирует новая полоса B_d^1 с максимумом при 1,5 эВ. MIR-полоса в области оптимального допирования становится более пологой, ее максимум смещается в красную область, а красная граница уже не является столь резкой, как в фазе орто-II. Такая трансформация MIR-полосы в фазе оптимального допирования является следствием постепенного формирования широкого квазидрудевского поглощения на свободных носителях, для которого коэффициент поглощения близок к зависимости $\alpha \propto \omega^{-2}$.

Обратим также внимание на то, что при переходе в фазу орто-II металлизация вызывает уменьшение интегрального поглощения во всей видимой области вплоть до энергии 3 эВ с одновременным ростом интегрального поглощения в средней ИК области. Такая картина принципиально отличается от поведения межзонного поглощения в классических полупроводниках при их легировании. В p -полупроводниках при дырочном легировании, когда уровень Ферми заходит в валентную зону, наиболее сильные спектральные изменения происходят вблизи порога фундаментального поглощения $\hbar\omega_g$. При этом коэффици-

ент поглощения изменяется в узкой области энергий шириной несколько десятых эВ. В то же время, как видно на рис. 2, наблюдается сильное, на десятки процентов, уменьшение межзонного поглощения (также межзонной оптической проводимости [1]) во всей видимой области. Эти широкополосные изменения происходят при очень малом заполнении дырками валентной зоны — всего лишь на несколько процентов (степень заполнения можно оценить по соотношению E_F/W , где $E_F \approx 0,1 \text{ эВ}$ — ширина незаполненной (дырочной) области валентной зоны в металле, а $W \approx 2 \text{ эВ}$ — полная ширина валентной зоны). Подобный эффект является следствием сильных электронных корреляций в системе. В хаббардовской системе, в том числе в двухподрешеточной с учетом кислородно-медной pd -гибридизации, допирование, как уже указывалось, уменьшает вес некогерентной составляющей плотности состояний, перераспределяя их в прифермиевскую область когерентного максимума и частично в область оптической щели. В итоге интенсивность СТ-переходов в верхнюю зону уменьшается в широкополосном энергетическом интервале. Одновременно открываются возможности для MIR-переходов в дырочные состояния. Таким образом, наблюдаемое перераспределение интегрального поглощения при металлизации само по себе является доказательством существования в системе сильных электронных корреляций. Интенсивность MIR-поглощения в металлической фазе усиливается также при охлаждении (см. рис. 2), в то время как во всей видимой области поглощение ослабляется [28], что позволяет говорить о проявлении электронных корреляций не только при допировании, но и при изменении температуры [28].

Исследования влияния поляризации света в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ показали, что при переходе от диэлектрика в фазу орто-II ослабление спектров поглощения в видимой области происходит, главным образом, для a -поляризации [26], т.е. для направления, перпендикулярного цепочкам CuO_x . Поскольку свет с a -поляризацией диагностирует только активную плоскость CuO_2 , то эти спектральные изменения следует отнести за счет электронных корреляций именно в плоскости CuO_2 . Как видно на рис. 2, при переходе в фазу орто-I, когда кислородом заселяются пустующие цепочки, поглощение во всей видимой области опять начинает повышаться. Впрочем, в расчете на одну дырку поглощение на СТ-переходах ($\hbar\omega > E_g$) для оптимального допирования с

$x \approx 0,9$ все-таки меньше, чем для фазы орто-II с $x \approx 0,6$.

4.2. Спектры пленки с $x \approx 0,35$ (окрестность перехода антиферромагнетик—металл)

Докажем, что *A*-полоса содержит информацию о когерентном максимуме, формируемом за счет взаимодействия носителей с $\Lambda\Phi$ флуктуациями. Температурные исследования спектров поглощения пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с индексом $x \approx 0,35$ позволили не только доказать, что *A*-полоса чувствует магнитные степени свободы, но и наблюдать появление запрещенных *dd*-переходов вследствие усиления *pd*-ковалентности.

Для пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с индексом $x \approx 0,35$ температурные измерения были выполнены при температурах выше и ниже 300 К. Поскольку температурные изменения спектров ожидалось малыми, был проведен тщательный анализ разностных спектров поглощения относительно начальной температуры T_0 : $\Delta(\alpha l) = \alpha l(T_0) - \alpha l(T)$. На рис. 3 показан измеренный разностный спектр при нагреве пленки от $T_0 = 300$ до $T = 390$ К. Из рисунка следуют две примечательные особенности, которые важны в дальнейшем и прежде не наблюдались: температурные изменения, во-первых, не коснулись полосы *A*, а, во-вторых, проявились в виде двух полос поглощения B_d^1 и B_d^2 . Эти полосы хорошо описываются гауссовыми контурами

$$\alpha l = \frac{\mu_0}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} \right],$$

выделенными на рис. 3 сплошными кривыми. Относительные спектральные изменения $\Delta\alpha/\alpha$ составляют $\approx 12\%$ для низкоэнергетического B_d^1 и $\approx 2\%$ для высокоэнергетического B_d^2 контуров.

Прежде всего обращает на себя внимание, что при нагреве полоса B_d^1 усиливается. Она центрирована при $E_0^{1B} = 1,59$ эВ с дисперсией $\sigma_{1B} = 0,08$ эВ и величиной $\mu_0^{1B} = 0,02$ эВ. Оценка абсолютного поглощения для B_d^1 дает величину $\alpha l \approx 0,1$ ($\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$, что на порядок меньше величины разрешенных СТ-переходов). По своему положению и полуширине полосу B_d^1 нужно приписать *dd*-переходу $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, который наблюдался при 1,5–1,56 эВ в спектрах комбинационного рассеяния $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в диэлектрической фазе для плоскости CuO_2 (см. разд. 2). В нашем случае интенсификация перехода $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ связана с усилением *pd*-ковалентности при нагреве образца. На первый взгляд это может показаться странным, поскольку усилению

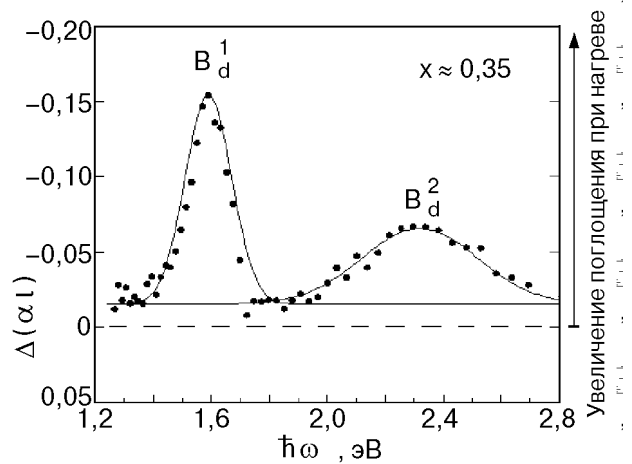


Рис. 3. Разностный спектр поглощения $\Delta(\alpha l) = \alpha l(300 \text{ К}) - \alpha l(390 \text{ К})$ для пленки с $x \approx 0,35$, измеренный при нагреве от 300 до 390 К.

ковалентности сопутствует укорочение связи $\text{Cu}-\text{O}$, что, скорее, можно было бы ожидать при охлаждении, а не при нагреве. Следует, однако, учитывать одно важное обстоятельство в строении плоскости CuO_2 , которое объясняет увеличение степени ковалентности с увеличением температуры.

Если в CuO_2 провести плоскость через атомы меди, то атомы кислорода оказываются смещенными относительно этой плоскости на величину $\approx 0,25 \text{ \AA}$, т.е. атомарное строение CuO_2 является «зигзагообразным» и угол связи $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ отличен от 180° . С увеличением температуры степень «зигзагообразности» уменьшается. При угле связи $\theta = 180^\circ$ реализуется максимальное перекрытие «лепестков» *p*-орбиталей кислорода с «лепестками» *d*-орбиталей меди, т.е. максимальная степень *pd*-гибридизации. При уменьшении степени «зигзагообразности» и приближении связи $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ к 180° -ой конфигурации возрастает так называемый фактор толерантности, пропорциональный степени *pd*-гибридизации: $t_{pd} \sim t_{pd}^0 \cos(\pi/2 - \theta/2)$. Этот эффект является хорошо известным, например, для связей $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$, $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$ в перовскитных соединениях типа CdFeO_3 (см., например, [1]). Для купратных ВТСП увеличение фактора толерантности с ростом температуры и допирования надежно установлено (см. обсуждение в [11]).

Итак, полученные нами данные при нагреве $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ показывают, что фаза с $x \approx 0,35$ содержит экспериментальную оптическую «метку» в виде полосы B_d^1 для исследования степени ковалентности.

В то же время в разностном спектре вблизи 2,3 эВ хорошо выражена более коротковолновая

и широкая полоса B_d^2 (см. рис. 3). Параметры гауссового контура для этой полосы следующие: $E_0^{2B} = 2,32$ эВ, $\sigma_{2B} = 0,2$ эВ, $\mu_0^{2B} = 0,018$ эВ. Поскольку она появляется одновременно с полосой B_d^1 , можно предположить, что она также обусловлена dd -переходами, но более высокоэнергетичными: $d_{yz}, d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (см. рис. 1). С учетом электрон-вибронных взаимодействий этот переход может проявляться для поляризации света как в xy -плоскости, так и в z -направлении [14].

Рассмотрим теперь разностные спектры поглощения при охлаждении пленки от 195 до 80 К (см. рис. 4). Эти измерения продемонстрировали, что температурные изменения полосы A сосредоточены в низкотемпературной области, что кардинально отличает ее поведение от стандартной модели с электрон-фононными взаимодействиями. Положительным значениям $\Delta(\alpha l) > 0$ соответствует спектральная область уменьшения поглощения, а значениям $\Delta(\alpha l) < 0$ — спектральная область увеличения коэффициента поглощения при охлаждении. На рис. 4 отчетливо видно, как сильно просветляется красное крыло полосы A , но в окрестности максимума вблизи 1,8 эВ поглощение возрастает. Точка перегиба кривой вблизи 1,65 эВ соответствует энергии для половинной интенсивности полосы, здесь поглощение ослабляется наиболее сильно. Наблюдается температурная асимметрия в изменениях контура: красное крыло ослабляется значительно сильнее, чем коротковолновое. Эта деформация обусловлена появлением асимметрии самого контура и температурными изменениями межзонной составляющей, располагающейся при $\hbar\omega > 1,8$ эВ. Хорошо заметен максимум $A + J$ при 2,15 эВ, развивающийся при охлаждении в ту же сторону, что и максимум

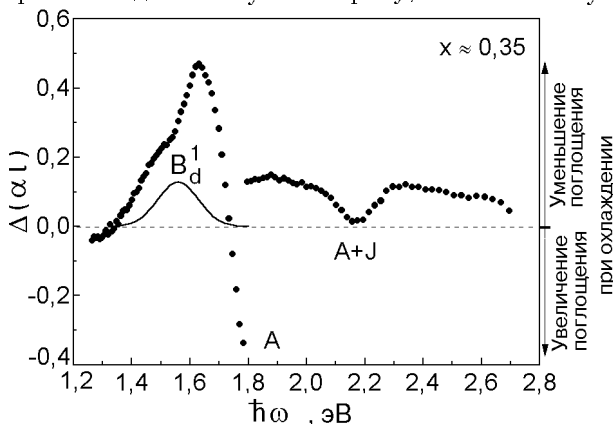


Рис. 4. Разностный спектр поглощения $\Delta(\alpha l) = \alpha l(195 \text{ К}) - \alpha l(80 \text{ К})$ для $x \approx 0,35$, измеренный при охлаждении от 195 до 80 К. Сплошная линия — гауссов контур для полосы B_d^1 .

A -полосы. Отметим, что при нагреве от 300 К эти две полосы также вели себя одинаковым образом, не проявляя температурной зависимости. Вблизи 1,55 эВ выделяется уже упоминавшаяся полоса ковалентной связи B_d^1 . Несложно заметить, что при уменьшении температуры ее интенсивность уменьшается, т. е. она имеет температурный ход в ту же сторону, как и при охлаждении от 390 до 300 К.

Для более детального исследования температурной эволюции полосы A мы провели измерения на ее красном крыле при энергии 1,62 эВ. На этой частоте температурные изменения полосы B_d^1 незначительны. Эти данные представлены на рис. 5 для $\Delta(\alpha l) = \alpha l(195 \text{ К}) - \alpha l(T)$ в зависимости от T , где $\alpha l(195 \text{ К}) = 1,5$. Видно, что в области $T > T^* = 160-170$ К интенсивность поглощения A -полосы практически не меняется, что и наблюдалось при нагреве от 300 К. Однако при охлаждении ниже T^* интенсивность A -поглощения начинает резко уменьшаться, $\Delta(\alpha l) > 0$.

Рисунки 4, 5 наглядно демонстрируют, как по мере охлаждения усиливается деформация контура A . Такое температурное поведение принципиально отличается от температурной зависимости поглощения в области частот 1,5–2 эВ для диэлектрических образцов с малым индексом допирования $x = 0,1-0,2$. Для $x \leq 0,2$ в спектрах поглощения (отражения) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при 300 К также наблюдается хорошо выраженный максимум вблизи 1,7 эВ, который можно назвать «щелевым», так как он расположен на границе оптической щели [31,33]. Его амплитуда интенсифицирована экситонным эффектом в условиях квазидвумерности системы. Гауссова дисперсия «щелевого» максимума $\approx 0,2$ эВ для $x \approx$

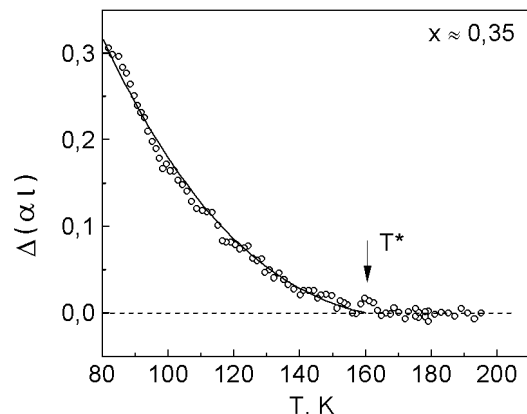


Рис. 5. Температурные изменения поглощения $\Delta(\alpha l) = \alpha l(195 \text{ К}) - \alpha l(T)$ (где $\alpha l(195 \text{ К}) = 1,5$) слабодопированной пленки на частоте $\hbar\omega = 1,62$ эВ. Сплошная кривая построена с использованием выражения (1) для $\Delta_s = 4$ мэВ, $T^* \equiv T_N = 160$ К.

$\approx 0,2$, что в 1,5 раза больше, чем в нашем случае с $x \approx 0,35$.

Температурные изменения «щелевой» полосы поглощения (максимума мнимой части диэлектрической проницаемости) при малых индексах допирования неоднократно исследовались, и полученные результаты убедительно свидетельствуют, что основной вклад в формирование полосы вносят электрон-фононные взаимодействия с фононными частотами 30–40 мэВ [33,34]. Например, гауссова дисперсия «щелевой» полосы и, как следствие, интенсивность поглощения сильно зависят от температуры при $T \geq 100$ К (полуширина «щелевого» максимума при увеличении температуры от 100 до 400 К увеличивается в 1,5 раза), но при меньших температурах изменения практически прекращаются [33,34].

Вместе с тем хорошо известно, что различного рода оптические характеристики антиферромагнетиков (поглощение, люминесценция, комбинационное рассеяние) относительно слабо зависят от температуры в области выше T_N и проявляют сильную температурную зависимость при $T < T_N$ [35]. Например, в классическом АФ кристалле MnF_2 полуширины электродипольных полос поглощения слабо зависят от температуры при охлаждении от 300 К до $T_N = 67$ К, но ниже T_N начинают резко уменьшаться [35]. Аналогичным образом ведет себя интенсивность двухмагнонного рассеяния света в этом кристалле [35]. Отметим, что в трехмерных (MnF_2 , $KNiF_3$ и др.) и двумерных (например, K_2NiF_4) антиферромагнетиках двухмагнонное рассеяние, которое чувствует вклад спиновых флуктуаций ближнего порядка, экспериментально наблюдалось в спектрах КР даже при температурах, в три-четыре раза превышающих T_N этих соединений [35]. Именно эти коротковолновые флуктуации обуславливают слабое температурное поведение оптических характеристик при $T > T_N$.

Можно полагать, что и в нашем случае необычный температурный ход А-полосы связан именно с поведением магнитных степеней свободы, а влияние фононов в значительной мере ослаблено по сравнению с областью допирования $x \leq 0,2$, где $T_N \approx 450$ К. Для $x = 0,35-0,37$, согласно данным группы Россат–Мигнода по нейтронной дифракции на монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, $T_N = 250-150$ К (см. график в [36]). В [37] для $x = 0,3$ получено значение $T_N = 260$ К. Точное соответствие между T_N и x установить затруднительно из-за резко спадающей зависимости $T_N(x)$ в области $x = 0,3-0,4$. В работе [38] для пленок $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с $x = 0,3-0,39$ ниже $T = 150-200$ К

наблюдался заметный рост магнитной восприимчивости, что связывается с образованием ферромагнитных кластеров в АФ матрице. Отметим, что для соединений La в области допирования, где АФ порядок быстро разрушается, температура фазового разделения близка к T_N [19].

В нашем случае снижение интенсивности поглощения ниже T^* логично связать именно с переходом образца в АФ состояние. Для описания температурного хода А-полосы поглощения можно воспользоваться результатами работы [39], в которой теоретически и экспериментально обосновано выражение для температурного сужения экситонной полосы поглощения в АФ фазе: $\sigma(T) = \sigma(T=0) + \delta(T)$, где $\delta(T)$ — добавка к дисперсии полосы поглощения из-за существования магнонов. С учетом бозе-энштейнового фактора заселения магнонов для двумерных АФ систем $\delta(T) \propto T \exp\{-\Delta_s/k_B T\}$, где Δ_s — спиновая щель [39]. Тогда разностный температурный спектр можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta(\alpha l) &= \alpha(T_0)l - \alpha(T)l = \\ &= \frac{\mu_0}{\sigma(T_0)\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2(T_0)}\right\} - \\ &- \frac{\mu_0}{[\sigma(T=0) + \delta(T)]\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(E - E_0)^2}{2[\sigma(T=0) + \delta(T)]^2}\right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Будем полагать $\mu_0 = \text{const}$, т. е. сохранение площади полосы поглощения при охлаждении. Здесь $T_0 = 195$ К — начальная температура, относительно которой проводились измерения (см. рис. 5). Вводя нормировочный множитель γ , имеем $\delta(T) = \gamma T \exp\{-\Delta_s/k_B T\}$, а для нахождения γ воспользуемся условием $\sigma(T=0) + \delta(T=T_N) = \sigma(T_N)$. Поскольку с увеличением температуры выше $T \approx 160$ К температурные изменения не происходят, то $\sigma(T_N) = \sigma(300 \text{ К})$. Таким образом, имеются два подгоночных параметра $\sigma(T=0)$ и Δ_s , позволяющие построить модельную кривую для описания экспериментальных данных (см. рис. 5), которые получены при $E = 1,62$ эВ. Для диэлектрической фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ величина $\Delta_s = 3-5$ мэВ (см. [40] и ссылки). Значения $E_0 = 1,77$ эВ, $\mu = 0,64$ эВ и $\sigma = 0,14$ эВ были взяты для А-полосы из модельного разложения спектра поглощения при 300 К (см. ниже). Сплошная кривая на рис. 5 хорошо описывает экспериментальные данные при выбранных значениях $\sigma(T=0) = 0,073$ эВ, $\Delta_s = 4$ мэВ и $T_N = 160$ К. В

итоге можно говорить, что температурная зависимость поглощения на крыльях A -полосы возникает ниже $T^* = T_N$ и диктуется температурным сужением этой полосы. В рамках данной спиновой картины температурное сужение A -контура обусловлено уменьшением прежде всего числа длинноволновых магнитных возбуждений, которые в купратных ВТСП являются слабозатухающими [9].

Изложенное выше позволяет утверждать, что A -полоса поглощения является чувствительной к магнитным степеням свободы и связана, таким образом, с когерентным максимумом плотности состояний. В таком случае изменение спектра АФ флуктуаций (корреляционной длины ξ и $\Delta_s \propto 1/\xi$) наиболее сильно скажется на ширине A -полосы. Площадь A -полосы, отражающая силу осциллятора перехода, может при этом не сохраняться, если изменяется число тяжелых носителей, одетых в «шубу» АФ флуктуаций (в соответствии с общими правилами для оптических переходов именно тяжелые носители вносят наибольший вклад в поглощение вблизи E_g [23]). Эти положения могут быть использованы для диагностики эволюции АФ флуктуаций, температуры открытия спиновой псевдощели в металле, перераспределения плотностей между тяжелыми (*hot quasiparticles*) и легкими (*cold quasiparticles*) носителями при варьировании допирования и температуры.

В заключение данного раздела остановимся на природе полосы $A + J$. В оптических спектрах купратных оксидов (Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 и др.) с коротковолновой стороны от СТ-максимума на расстоянии нескольких десятых эВ наблюдается слабая спектральная особенность, аналогичная особенностям $A + J$. Ее происхождение связывают с тем, что при переходе через оптическую щель с переносом заряда одновременно возбуждается магнитная подсистема меди [1]. Действительно, максимум двухмагнетонного рассеяния $\hbar\omega_{\text{mag}} \approx 3J$ в купратных ВТСП лежит в области нескольких десятых эВ. В АФ фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ двухмагнетонный максимум приходится на энергию 0,37 эВ и в экспериментах наблюдается вплоть до уровней допирования $x = 0,5$ (при последующей металлизации он сильно ослабевает) [26]. В этом случае максимум полосы $A + J$ должен иметь энергию $\hbar\omega_A + \hbar\omega_{\text{mag}} \approx 2,17$ эВ, что хорошо согласуется с его положением на спектрах рис. 2 и 4. Отметим, что вблизи оптической щели с переносом заряда резонансным образом усиливается эффективность возбуждения как двухмагнетонных с энергией $3J$, так и четырехмагнетонных $4J$ -воз-

буждений [41]. Поэтому интенсификация при низких температурах СТ-переходов в полосе A немедленно приводит к усилению магнетонной полосы $A + J$.

Итак, все сказанное выше позволяет утверждать, что уже в спектрах диэлектрической фазы с $x \approx 0,35$ в большей или меньшей степени присутствуют те компоненты оптического поглощения, которые следует учитывать при рассмотрении металлического состояния с точки зрения баланса корреляционного (магнетонного) и ковалентного вкладов.

4.3. Анализ спектров поглощения металлической фазы

Для более четкого понимания наших последующих действий перечислим основные компоненты разложения спектров поглощения в видимой области от 1,25 до 2,8 эВ при 300 К.

1. Два гауссовых контура $(\alpha l)_{1B}$ и $(\alpha l)_{2B}$, отвечающие ковалентным полосам поглощения B_d^1 и B_d^2 .

2. Гауссов контур $(\alpha l)_A$ для корреляционного максимума.

3. Континуальная составляющая межзонных СТ-переходов. Последующий анализ показал, что этой составляющей спектра лучше всего отвечает частотная зависимость $(\alpha l)_{CT} = \mu_0^{CT}(E - E_g)^2/E$, которая характерна для непрямых разрешенных переходов в отсутствие экситонных эффектов, а также для прямых разрешенных переходов в случае появления «хвостов» плотностей состояний вблизи оптической щели [23].

4. Поглощение на коротковолновом крае MIR-полосы, $(\alpha l)_{MIR}$. Мы полагали уровень этого поглощения в видимой области постоянным, но зависящим от допирования (см. рис. 2). Выбор частотной зависимости этой компоненты в виде, например, $(\alpha l)_{MIR} \sim 1/\omega$ слабо влияет на количественные характеристики остальных спектральных составляющих.

5. В диэлектрической и слабометаллизированной фазах ($x < 0,5$) добавляется гауссова компонента $(\alpha l)_{A+J}$. При усилении металлизации за счет химического или фотодопирования эта компонента поглощения, а также двухмагнетонный пик в спектрах КР существенно уменьшаются [42,43].

Такое разложение спектров всех пленок позволило достичь согласия с экспериментальными данными с точностью не хуже 5%.

Обратим внимание, что последующий анализ проведен для 300 К, т. е. выше температуры образования спиновой псевдощели $T^* \approx 150$ К в металлической фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $x > 0,5$ [6].

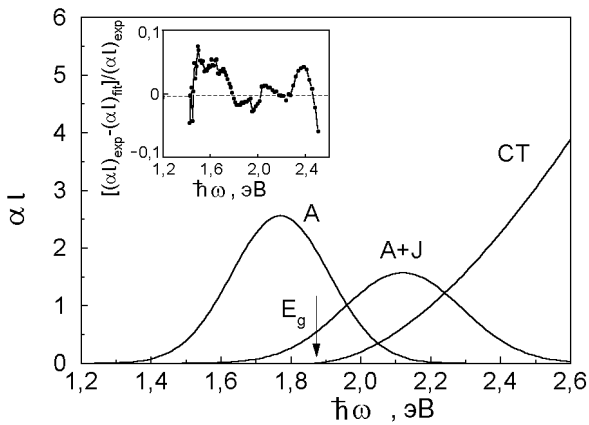


Рис. 6. Разложение спектра поглощения пленки с $x \approx 0,35$ в видимой области. На вставке показано относительное отличие модельного спектра $(\alpha)_{fit}$ от экспериментального $(\alpha)_{exp}$. Точки на вставке соответствуют частотам, на которых проводились измерения.

Поэтому параметры контура A должны определяться вкладом высокочастотных АФ флуктуаций (дисперсия контура) и силой перехода (площадь контура).

Спектр поглощения пленки с $x \approx 0,35$, для которой $(\alpha)_{MIR} = 0$ (см. рис. 2), в области 1,3–2,6 эВ удается хорошо описать суммой следующих компонент, представленных на рис. 6:

$$(\alpha)_{fit} = (\alpha)_A + (\alpha)_{A+J} + (\alpha)_{CT}$$

На вставке к рисунку показано относительное отличие этого модельного разложения от экспериментальной кривой: $[(\alpha)_{exp} - (\alpha)_{fit}] / (\alpha)_{exp}$. При этом параметры гауссиана для корреляционного контура поглощения A составляли: $E_0^A = 1,77$ эВ, $\sigma_A = 0,14$ эВ, $\mu_0^A = 0,64$ эВ. Для гауссиана полосы $A + J$: $E_0^{(A+J)} = 2,12$ эВ, $\sigma_{A+J} = 0,17$ эВ, $\mu_0^{(A+J)} = 0,47$ эВ. Для межзонных СТ-

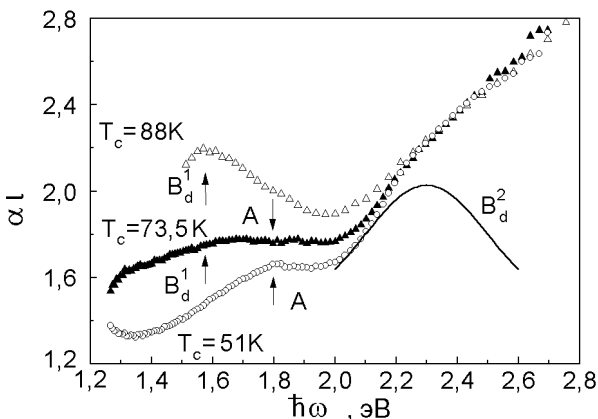


Рис. 7. Спектры поглощения металлизированных пленок $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с разными значениями критической температуры T_c . Для лучшего восприятия спектры смещены друг относительно друга (см. текст). Сплошной линией выделен гауссов контур для полосы B_d^2 .

переходов: $E_g = 1,85$ эВ, $\mu_0^{CT} = 18$ эВ⁻¹. Таким образом, спектр определяется мощным корреляционным максимумом A , максимумом из-за возбуждения магнитной подсистемы $A + J$ и межзонными переходами с переносом заряда. Интенсивность поглощения ковалентного максимума вблизи 1,5 эВ составляет не более 5% от уровня поглощения остальных компонент (см. рис. 6).

Рассмотрим спектры трех металлических пленок, имеющих $T_c = 51$; 73,5 и 88 К (см. рис. 7), причем для большей наглядности кривые поглощения для пленок с $T_c = 51$ и 88 К смещены на уровень поглощения при 2,7 эВ пленки с $T_c = 73,5$ К. Напомним, что в фазе орто-II дырки распределяются примерно равномерно между тремя субструктурами элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: две плоскости CuO_2 и цепочечная структура CuO_x . В фазе орто-I распределение дырок несколько изменяется: $\approx 25\%$ дырок на каждую плоскость CuO_2 и $\approx 50\%$ на структуру CuO_x . Впрочем уже при оптимальном допировании начинается интенсивное образование p_z -дырок, и в режиме передопирования система становится трехмерной. Этот рисунок позволяет в первом приближении увидеть основные черты эволюции спектров при допировании. Так, вблизи 2,3 эВ прослеживается влияние полосы B_d^2 для всех трех пленок. Корреляционный максимум в недостаточно допированной пленке с $T_c = 51$ К сохраняется, однако он уширяется и уменьшается по амплитуде. В пленке с $T_c = 73,5$ К, находящейся на границе перехода к оптимальному допированию, красное крыло деформируется из-за роста поглощения в области 1,5 эВ, где расположен ковалентный максимум B_d^1 . Наконец, в пленке с $T_c = 88$ К полоса B_d^1 при 1,5 эВ становится

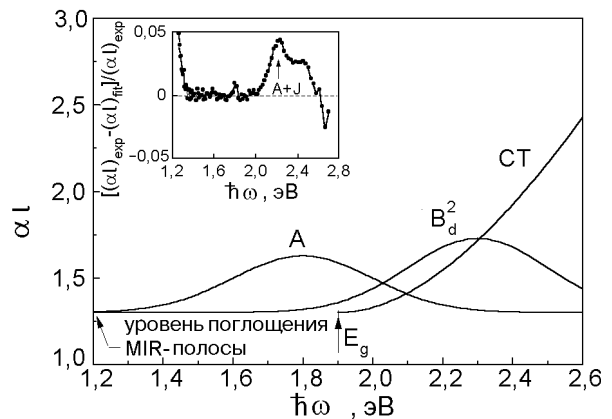


Рис. 8. Разложение спектра поглощения пленки с $T_c = 51$ К в видимой области. На вставке показано относительное отличие модельного спектра $(\alpha)_{fit}$ от экспериментального $(\alpha)_{exp}$.

доминирующей, а корреляционный максимум в значительной степени подавляется.

Эти общие выводы следуют из качественного рассмотрения спектров. Для более четкого выделения баланса полос поглощения при допировании дадим спектральное разложение для этих трех пленок.

На рис. 8 представлено разложение спектра для пленки с $T_c = 51$ К, а на вставке к рисунку показано относительное отличие суммарного модельного спектра $(\alpha I)_{\text{fit}}$ от экспериментального $(\alpha I)_{\text{exp}}$. Спектр этой пленки состоит из суммы следующих составляющих:

$$(\alpha I)_{\text{fit}} = (\alpha I)_A + (\alpha I)_{2B} + (\alpha I)_{CT} + (\alpha I)_{MIR}.$$

Параметры гауссова контура: $E_0^A = 1,8$ эВ, $\sigma_A = 0,2$ эВ, $\mu_0^A = 0,12$ эВ для полосы A ; $E_0^{2B} = 2,3$ эВ, $\sigma_{2B} = 0,2$ эВ, $\mu_0^{2B} = 0,15$ эВ для B_d^2 ; $E_g = 1,9$ эВ, $\mu_0^{CT} = 6$ эВ $^{-1}$ для СТ-поглощения. Уровень поглощения MIR-полосы в видимой области $(\alpha I)_{MIR} = 1,3$. Как следует из вставки к рис. 8, в этой пленке присутствует также $A + J$ компонента вблизи 2,15 эВ, однако ее вклад составляет не более 5%. Таким образом, в металлизированной пленке в режиме недостаточного допирования сохраняется корреляционный максимум, однако его дисперсия увеличивается в 1,5 раза по сравнению с пленкой с $x = 0,35$ и одновременно существенно уменьшается площадь контура. Сохранение этого максимума означает, что в металле сохраняются АФ флуктуации. Следовательно, уширение A -полосы, следуя выводам предыдущей части работы, надо отнести за счет усиления высокочастотных АФ флуктуаций, определяющих увеличение массы носителей заряда. Это возможно при уменьшении в металле корреляционной длины АФ флуктуаций. Для купратных ВТСП в режиме недодопирования характерные значения ξ составляют ≈ 10 Å, что на порядок меньше, чем на границе перехода антиферромагнетик—металл. Уменьшение площади поглощения A -полосы сигнализирует об уменьшении числа тяжелых носителей заряда, связанных с АФ флуктуациями. Тем не менее когерентный пик плотности состояний остается достаточно хорошо выраженным на фоне состояний в нижней ЗХ (см. рис. 1,а), а химический потенциал лежит, по-видимому, вблизи максимума плотности состояний.

Как видно на рис. 8, для пленки с $T_c = 51$ К значительный вклад в спектр дает ковалентный максимум B_d^2 . Однако в разложении отсутствует полоса B_d^1 . Такое поведение, вообще говоря, можно связать с тем, что сильное смешивание

кислородных и медных орбиталей происходит главным образом для состояний d_{xz} и d_{yz} , т.е. ковалентные связи усиливаются прежде всего в перпендикулярном плоскостям CuO_2 направлении. Данный вывод соответствует хорошо известному факту, что при переходе диэлектрик—металл в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ расстояние между активной плоскостью CuO_2 и апексным кислородом $\text{O}(4)$ резко уменьшается, примерно на 0,1 Å, обеспечивая перетекание электронов в цепочечную субструктуру и, как следствие, дырочную металлизацию плоскости.

Кроме того, из анализа рис. 8 следует, что в фазе орто-II заметно уменьшается значение $(\alpha I)_{CT}$ с одновременным ростом $(\alpha I)_{MIR}$. Такое поведение — прямое следствие корреляционного перераспределения плотностей состояний, о чем мы уже говорили выше.

Рассмотрим следующий уровень допирования для пленки с $T_c = 73,5$ К. На рис. 9,а дано разложение спектра на составляющие, на вставке показано относительное отклонение модельного разложения от экспериментальной зависимости, а

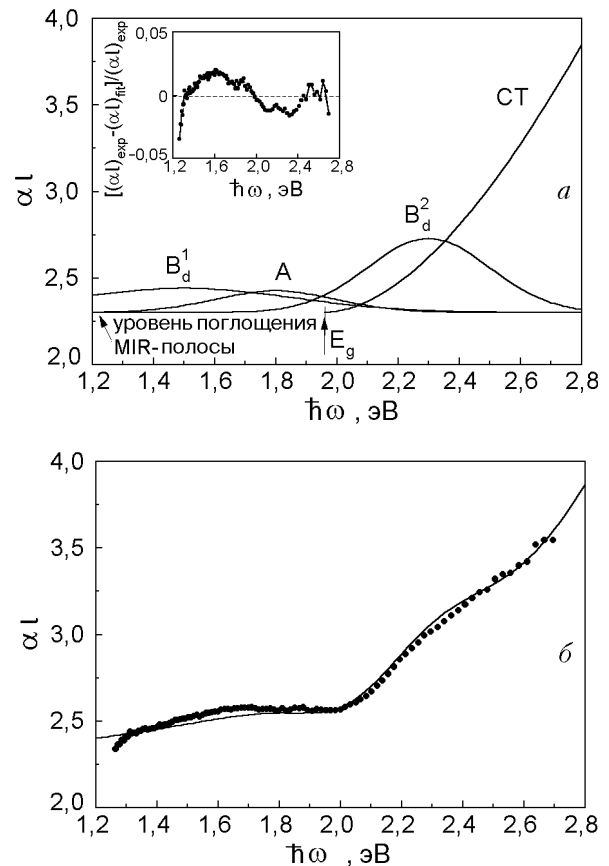


Рис. 9. Измеренный (●) и модельный (—) спектры поглощения пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ с $T_c = 73,5$ К: а — разложение спектра и относительное отличие модельной зависимости от измеренной (вставка); б — прямое сравнение модельного спектра с экспериментальным.

рис. 9,б демонстрирует прямое сравнение модельного спектра с измеренным. Спектральное разложение описывается суммой

$$(\alpha I)_{\text{fit}} = (\alpha I)_A + (\alpha I)_{1B} + (\alpha I)_{2B} + (\alpha I)_{CT} + (\alpha I)_{MIR}.$$

Для этой пленки сильно проявляются все спектральные составляющие, на которых базируются спектры, измеренные в видимой области. Параметры гауссова контура: $E_0^A = 1,8$ эВ, $\sigma_A = 0,2$ эВ, $\mu_0^A = 0,045$ эВ для A -полосы; $E_0^{1B} = 1,5$ эВ, $\sigma_{1B} = 0,36$ эВ, $\mu_0^{1B} = 0,09$ эВ для контура B_d^1 ; $E_0^{2B} = 2,3$ эВ, $\sigma_{2B} = 0,2$ эВ, $\mu_0^{2B} = 0,15$ эВ для B_d^2 . Параметры для СТ-составляющей равны $E_g = 1,95$ эВ, $\mu_0^{CT} = 6$ эВ⁻¹, а уровень MIR-поглощения $(\alpha I)_{MIR} = 2,3$. Разложение позволяет смоделировать экспериментальную кривую с точностью не хуже 3% во всем диапазоне 1,3–2,7 эВ.

Обращают на себя внимание следующие особенности по сравнению с пленкой с $T_c = 51$ К: а) появляется максимум B_d^1 , свидетельствующий об усилении ковалентности уже непосредственно в плоскости CuO_2 за счет гибридизации орбиталей Cu ($3d_{xy}$) и O ($2p$); б) параметры ковалентного максимума B_d^2 практически сохраняются, т.е. степень ковалентности в перпендикулярном относительно CuO_2 направлении не изменяется; в) ширина корреляционного максимума остается прежней, хотя площадь контура уменьшается. Наиболее важными представляются два вывода.

Во-первых, слабое уширение A -полосы свидетельствует о том, что плотность магнитных состояний для высокочастотных АФ флуктуаций изменяется незначительно (корреляционная длина ξ перестает изменяться), однако число тяжелых носителей продолжает уменьшаться на фоне усиления степени планарной ковалентности.

Во-вторых, обращает на себя внимание сосуществование в металлической фазе корреляционной A -полосы и ковалентной B_d^1 -полосы. Поскольку пространственные области в плоскости CuO_2 , где устанавливаются ковалентные связи, появляются при допировании, то следует признать появление вокруг подвижных дырок областей с ослабленными корреляциями, внедренных в матрицу сильных хаббардовских корреляций. Такая картина полностью соответствует представлению о корреляционном поляроне (см. Введение). В рамках магнитной картины корреляционный полярон движется в матрице АФ флуктуаций. Если перейти к ионной модели, то образованию корреляционного полярона соответствует смещение при допировании от ионной ($\text{Cu}^{3+} + \text{O}^{2-}$) к ковалентной связи ($\text{Cu}^{2+} + \text{O}^-$) [11] — переход от более локализованных состояний с сильными хаббардовски-

ми корреляциями в дырочной подсистеме меди Cu^{3+} к состоянию ковалентных связей с подвижными О-дырками. Поэтому можно считать, что корреляционный полярон представляет собой дырочное образование, вокруг которого сосредоточены ковалентные связи, а вне этой области сохраняется матрица ионных связей. Подчеркнем, что рассмотрение корреляционного полярона может проводиться в рамках понятий хаббардовских корреляций, антиферромагнитных флуктуаций, степени ионности связей, но все эти представления являются по существу равнозначными. Одновременное наблюдение в наших экспериментах оптических «меток» A - и B -характера является, по-видимому, прямым свидетельством существования корреляционного полярона.

Перейдем теперь к металлизированной пленке, имеющей $T_c = 88$ К. Разложение спектра, достигнутое с точностью не хуже 2%, представлено на рис. 10. Модельный спектр имеет следующие компоненты:

$$(\alpha I)_{\text{fit}} = (\alpha I)_{1B} + (\alpha I)_{2B} + (\alpha I)_{CT} + (\alpha I)_{MIR}.$$

Параметры контура B_d^1 : $E_0^{1B} = 1,5$ эВ, $\sigma_{1B} = 0,36$ эВ, $\mu_0^{1B} = 0,55$ эВ. Для B_d^2 -контура $E_0^{2B} = 2,25$ эВ, $\sigma_{2B} = 0,2$ эВ, $\mu_0^{2B} = 0,15$ эВ; для межзонного поглощения $E_g = 1,95$ эВ, $\mu_0^{CT} = 7,5$ эВ⁻¹. Уровень MIR-поглощения по сравнению с пленкой с $T_c = 73,5$ К остался прежним: $(\alpha I)_{MIR} = 2,3$. Сразу обращает на себя внимание существование мощных ковалентных полос с коэффициентами поглощения порядка межзонных и отсутствие вклада корреляционной A -полосы. Значительно возрос вклад полосы B_d^1 , что означает усиление ковалентности (pd -смешивания) в плоскости CuO_2 . Следовательно, по сравнению с пленкой, имеющей $x \approx 0,35$ ($T_c < 10$ К), где от-

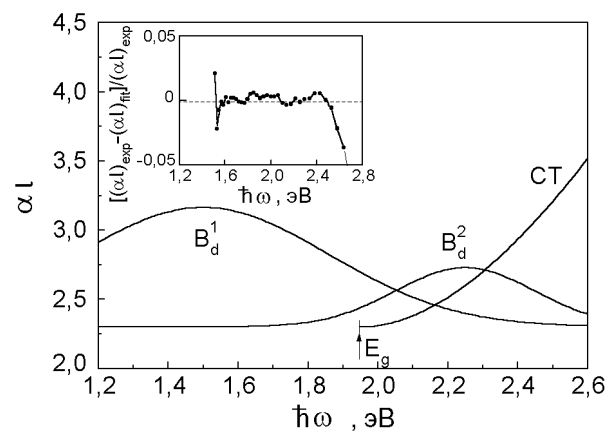


Рис. 10. Разложение спектра поглощения пленки с $T_c = 88$ К в видимой области. На вставке дано относительное отличие модельного спектра $(\alpha I)_{\text{fit}}$ от экспериментального $(\alpha I)_{\text{exp}}$.

существовали ковалентные максимумы и доминировал корреляционный, наблюдается противоположная картина. В пленке с оптимальным допированием в плоскости CuO_2 создается pd -сетка ковалентных токовых связей (областей с повышенным содержанием дырок). При этом сохраняется оптическая щель (квазищель) с переносом заряда, величина которой на 0,1 эВ превышает величину щели для слабодопированного состояния, что, по-видимому, является следствием сдвига уровня Ферми при допировании. Можно полагать, что поведение плотности состояний для фазы оптимального допирования соответствует приведенному на рис. 1,б. Заметно уширенный когерентный максимум сливается с нижней ЗХ, но сохранение оптической щели с переносом заряда (СТ-переходов) означает сохранение хаббардовских корреляций уже в системе сравнительно легких носителей. При дальнейшей металлизации и переходе в режим передоирования эта щель должна полностью заполняться состояниями и система становится обычным металлом, для которого исчезает различие в природе поглощения в средней ИК и видимой областях (см. рис. 1,в). На это, в частности, указывает одинаковый температурный ход поглощения в средней ИК и видимой областях при охлаждении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в режиме передоирования [28].

Заключение

Сформулируем наиболее важные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения данной работы.

1. Спектры поглощения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ позволяют проследить эволюцию от степени допирования полосы поглощения при 1,5 эВ, которая, несомненно, относится к dd -переходу $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Усиление этой полосы при металлизации свидетельствует в пользу усиления pd -ковалентности (pd -гибридизации) в плоскости CuO_2 . Еще одна полоса поглощения при 2,3 эВ может быть отнесена к переходу $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ и, как следствие, использована для исследования степени межплоскостной ковалентности.

2. Изменение уровня металлизации пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ влияет также на полосу поглощения вблизи 1,8 эВ, расположенную около границы оптической щели. Анализ ее поведения в зависимости от температуры и допирования дает основание утверждать, что полоса несет информацию о вкладе электронных корреляций в формирование когерентного пика прифермиевской плотности состояний. Следствием такой взаимосвязи является чувствительность этой корреляционной полосы к

магнитным степеням свободы и прежде всего к открытию спиновой щели и существованию в металлической фазе АФ флуктуаций.

3. Ковалентная (при 1,5 эВ) и корреляционная (при 1,8 эВ) полосы поглощения диагностируют конкуренцию (сосуществование) в плоскости CuO_2 ковалентных связей и хаббардовских корреляций. Проведенные эксперименты на пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ разного состава показывают, что при металлизации ковалентный вклад усиливается, а корреляционный (АФ флуктуационный) ослабевает. Вместе с тем эти два вклада (две полосы поглощения) сосуществуют в металле с $T_c = 70$ К. Этот результат свидетельствует в пользу модели корреляционного полярона — носителя, создающего вокруг себя область ковалентных связей и движущегося в матрице АФ флуктуаций.

В заключение отметим, что несомненный интерес представляют исследования зависимости спектров поглощения в металлической фазе от температуры, в том числе при прохождении сверхпроводящего перехода. При допировании полосы поглощения 1,5 и 1,8 эВ ведут себя противоположным образом, что, однако, не означает сохранение такого поведения при охлаждении. А priori возможно представить несколько вариантов эволюции этих полос поглощения, за каждым из которых стоит своя микроскопическая картина образования сверхпроводящего состояния. Проведенные нами температурные измерения при охлаждении пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ показывают, что, во-первых, корреляционная полоса 1,8 эВ (а также полоса при 2,1 эВ) чувствует открытие спиновой щели в металлической фазе и, во-вторых, полосы 1,5; 1,8 и 2,1 эВ одинаковым образом зависят от температуры. Этим результатам будет посвящена отдельная работа.

Авторы выражают особую благодарность И. Я. Фуголь, чью поддержку и научную помощь трудно переоценить. Мы признательны В. И. Фомину за обсуждение полученных результатов и полезные замечания, а также С. В. Шевцовой за техническую подготовку работы.

1. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1040 (1998).
2. В. В. Мошалоков, Н. Б. Брандт, *УФН* **149**, 585 (1986).
3. T. Katsufuji, M. Kasai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 126 (1996).
4. H. Eisaki and S. Uchida, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1811 (1995).
5. D. J. Scalapino, *Phys. Rep.* **250**, 329 (1995).
6. V. Barzykin, D. Pines, *Phys. Rev.* **B52**, 13585 (1995).
7. N. Bulut, *Turkish J. Phys.* **20**, 548 (1996).
8. В. М. Локтев, *ФНТ* **22**, 3 (1996).
9. Ю. А. Изюмов, *УФН* **167**, 465 (1997).
10. Л. Н. Булаевский, *УФН* **116**, 449 (1975).

11. J. B. Goodenough and J. C. Zhou, *Phys. Rev.* **B42**, 4276 (1990); *Phys. Rev.* **B49**, 4251 (1994).
12. I. Fugol, G. Saemann-Ischenko, V. Samovarov, Yu. Rybalko, V. Zhuravlev, Y. Strobel, B. Holzapfel, and P. Berberich, *Solid State Commun.* **80**, 201 (1991).
13. H. L. Dewing and E. K. H. Salje, *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 50 (1992).
14. Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*, Мир, Москва (1987).
15. I. D. Perkins, R. I. Birgeneau, I. M. Graybeal, M. A. Kastner, and D. S. Kleinberg, *Phys. Rev.* **58**, 9390 (1998).
16. D. Salamon, P. Abbamonte, Ran Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and I. I. Tartakovskii, *Phys. Rev.* **B53**, 886 (1996).
17. D. Wake, *Phys. Rev.* **B49**, 3641 (1994).
18. В. М. Локтев, *ФНТ* **20**, 173 (1994).
19. E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
20. H. Eskes and C. A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B44**, 9659 (1991).
21. Th. Pruschke, M. Jarrell, and I. K. Freericks, *Adv. Phys.* **44**, 187 (1995).
22. T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
23. В. В. Соболев, В. В. Немошкаленко, *Электронная структура твердых тел в области фундаментального края поглощения*, Наукова Думка, Киев (1992).
24. I. E. Hirsch and S. Tang, *Phys. Rev.* **40**, 2179 (1989).
25. H. S. Choi, Y. S. Lee, T. W. Noh, E. J. Choi, Y. Bang, and Y. J. Kim, *Phys. Rev.* **60**, 4646 (1999).
26. D. Reznik, S. L. Cooper, M. V. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, A. A. Maksimov, A. V. Puchkov, I. I. Tartakovskii, and S. W. Cheong, *Phys. Rev.* **B48**, 7624 (1993).
27. И. Я. Фуголь, В. Н. Свищев, М. Ю. Либин, *ФНТ* **24**, 195 (1998).
28. И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, М. Ю. Либин, *ФНТ* **25**, 459 (1999).
29. M. J. Holcomb, C. L. Perry, J. P. Collman, and W. A. Little, *Phys. Rev.* **B53**, 6734 (1996).
30. J. Ye and K. Nakamura, *Phys. Rev.* **B48**, 7554 (1993).
31. G. Yu, C. H. Lee, D. Mihailovic, A. J. Heeger, C. Fincher, N. Herron, and E. M. McCarron, *Phys. Rev.* **B48**, 7545 (1993).
32. C. H. Rüscher and M. Götze, *Solid State Commun.* **85**, 393 (1993).
33. R. Boyn, D. Wruck, M. Merbach, and J. P. Müller, *Physica* **C228**, 49 (1994).
34. И. С. Качур, В. С. Курносов, А. В. Песчанский, В. Г. Пирятинская, В. В. Шапиро, А. И. Усоскин, И. Н. Чуканова, *ФНТ* **18**, 1211 (1992).
35. V. V. Eremenko, N. F. Kharchenko, Yu. G. Litvinenko, and V. M. Naumenko, *Magneto-Optics and Spectroscopy of Antiferromagnets*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
36. В. В. Мощалков, Б. А. Поповкин, *Журн. Всесоюз. Хим. Общ-ва* **34**, 451 (1989).
37. J. M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto, and M. Sato, *Phys. Rev.* **B40**, 4503 (1989).
38. С. Л. Гнатченко, М. Баран, Р. Шимчак, Г. Шимчак, *ФНТ* **21**, 1157 (1995).
39. А. В. Еременко, И. С. Качур, В. Г. Пирятинская, В. В. Славин, *ФНТ* **18**, 380 (1992).
40. V. L. Aksenov and V. V. Kabanov, *Phys. Rev.* **B49**, 3524 (1994).
41. M. Rübhausen, N. Dieckmann, A. Bock, U. Mekt, W. Widder, and H. F. Braun, *Phys. Rev.* **B53**, 8619 (1996).
42. В. М. Дмитриев, В. В. Еременко, В. Г. Пирятинская, О. Р. Приходько, Е. В. Христенко, *ФНТ* **19**, 1364 (1993).
43. В. В. Еременко, В. П. Гнездилов, В. И. Фомин, А. И. Усоскин, И. Н. Чуканова, *Письма в ЖЭТФ* **54**, 241 (1991).

Manifestation of Hubbard and covalent correlations in absorption spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films

V. V. Eremenko, V. N. Samovarov, V. N. Svishchev, V. L. Vakula, M. Yu. Libin, and S. A. Uyutnov

The absorption spectra of single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films with various doping levels from $x \approx 0.35$ to $x \approx 0.9$ have been measured in the energy range of 0.3–3 eV. The absorption spectral composition is analyzed in terms of intraband and interband transitions as well as local Cu^{2+} dd -transitions. It is concluded that the $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ transition at 1.5 eV reflects the strengthening of covalent bonding (pd -hybridization) in the process of metallization while the spectral peak at ≈ 1.8 eV provides information about the contribution of electron correlations, since they are sensitive to the opening of the spin gap in the insulator and to antiferromagnetic fluctuations in the metal. The covalent (1.5 eV) and correlation (≈ 1.8 eV) absorption peaks have been found to compete during metallization. However the coexistence of these bands allows one to speak about the validity of the correlation polaron model according to which there exists covalent Cu–O bonding within the polaron moving in the environment of the Hubbard antiferromagnetic fluctuations.