

РЕЛАКСАЦИЯ ЗАМОРОЖЕННОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПЛЕНКАХ $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($0 < x < 1$)

В.И.Кудинов, А.И.Кирилюк, Н.М.Крейнес
 Институт физических проблем им.П.Л.Капицы РАН
 117973, Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 1992 г.

Изучены зависимости величины замороженной фотопроводимости и параметров ее релаксации от содержания кислорода в пленках $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Показано, что релаксация фотопроводимости описывается "стекольным" законом $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ с $\tau = \tau(T)$ и $0 < \beta(T) \leq 1$. Полученные экспериментальные данные объясняются в рамках модели фотоиндуцированного переноса заряда.

Ранее ¹ в пленках $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ вблизи перехода полупроводник-металл ($x \approx 0,4$) было обнаружено явление замороженной фотопроводимости (ЗФП). Освещение пленок видимым светом приводило к значительному уменьшению сопротивления образцов. После выключения освещения при $T < 270$ К новое значение сопротивления полностью сохранялось с течением времени. Очень медленная неэкспоненциальная релаксация фотоиндуцированной добавки к проводимости появлялась лишь при $T > 270$ К ¹⁻³. Характерное время релаксации при комнатной температуре составляло ~ 10 ч. После завершения релаксации все транспортные свойства засвеченных пленок полностью восстанавливались. Обнаруженное явление ЗФП объяснялось генерацией под действием света дополнительных подвижных дырок в CuO_2 -плоскостях - фотолегированием ^{2,4}. В ²⁻⁵ предлагались различные микроскопические механизмы явления ЗФП. Дальнейшие исследования показали, что фотолегирование вызывает не только усиление металлических свойств облученных пленок $YBa_2Cu_3O_{6,4}$, но может привести к возникновению фотоиндуцированной сверхпроводимости при низких температурах ^{2-4,6}.

В данной статье проведены исследования эффективности возникновения и релаксации сигнала ЗФП в пленках $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в зависимости от содержания кислорода $0 < x < 1$.

В качестве исходного материала в наших экспериментах использовались сверхпроводящие пленки ($T_c = 91$ К) $YBa_2Cu_3O_7$ на подложке $SrTiO_3$, полученные методом лазерного осаждения. Эти пленки имели ось c , ориентированную перпендикулярно поверхности подложки и толщину 70-90 нм. Для уменьшения содержания кислорода пленки отжигались в вакууме при $320^\circ C$ в течение нескольких часов. Концентрация кислорода в пленках $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ определялась из рентгеновских измерений по величине параметра кристаллической ячейки c , с использованием результатов измерений $c(x)$ ¹³ в качестве справочных данных. В данной работе исследования проводились на двух пленках. В пленке 1 концентрация кислорода была уменьшена до $x = 0,38$ в течение одного отжига. После отжига температурная зависимость сопротивления пленки 1 соответствовала полупроводниковому поведению с $R_{4,2K}/R_{293K} \approx 3$. На этой пленке были подробно измерены временные и температурные зависимости релаксации ЗФП. В пленке 2 кислород удалялся последовательно за 11 сеансов отжига. Пленка 2 использовалась для изучения концентрационных зависимостей эффекта ЗФП. Пленки освещались аргоновым

лазером ($\lambda = 511,4$ нм) с плотностью потока $0,5$ Вт/см². Все измерения производились в температурном диапазоне 273–330 К в оптическом криостате с системой стабилизации температуры.

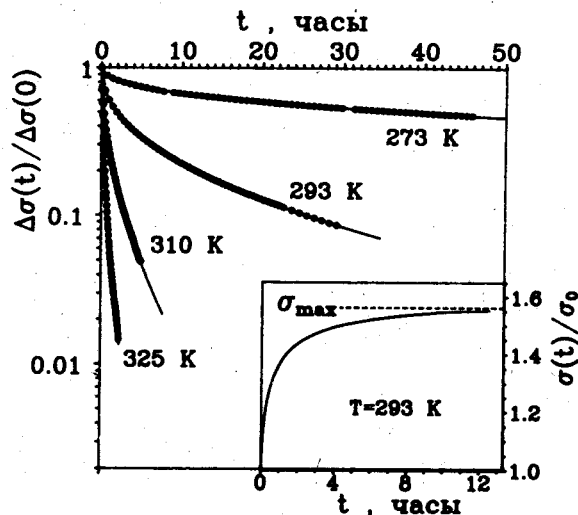


Рис.1. Релаксация фотоиндуцированной добавки проводимости в пленке $YBa_2Cu_3O_{6,38}$ при нескольких температурах. Сплошные кривые – результат подгонки экспериментальных данных с помощью формулы (1). На вставке показана кривая засветки $\sigma(t)$, измеренная при $T = 293$ К (световой поток $0,5$ Вт/см², длина волны – $\lambda = 511,4$ нм). σ_{max} – максимальное значение проводимости пленки, полученное после длительной засветки при данной температуре

В пленке 1 явление ЗФП наблюдается во всем диапазоне температур $T < 330$ К: проводимость образца σ , с течением времени облучения значительно увеличивается, достигая в насыщении значения $\sigma_{max} \approx 1,5\sigma_0$ (см. вставку на рис. 1). После выключения света проводимость в образце медленно релаксирует к своему равновесному значению σ_0 . Кривые релаксации фотоиндуцированной добавки проводимости после длительной засветки для некоторых промежуточных температур показаны на рис. 1. Видно, что: 1) релаксация носит неэкспоненциальный характер; 2) время релаксации быстро падает с ростом температуры. Обработка экспериментальных данных показала, что кривые релаксации ЗФП хорошо описываются временным законом

$$\Delta\sigma(t) = (\sigma(t) - \sigma_0) = \Delta\sigma(0) \cdot \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (1)$$

где $\tau(T)$ – характерное время релаксации, $0 < \beta \leq 1$ – параметр дисперсии. Подобный закон для релаксации ранее наблюдался в широком классе разупорядоченных систем ^{7–12}. Результаты обработки экспериментальных данных по формуле (1) показаны на рис. 1 сплошными кривыми. Оказалось, что характерное время релаксации $\tau(T)$ уменьшается с ростом температуры в соответствии с обычным законом термической релаксации через энергетический барьер Δ (см. рис. 2а):

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp(\Delta/kT). \quad (2)$$

Для пленки 1 ($x = 0,38$) были получены следующие значения параметров, входящих в (2): $\Delta = 0,935$ эВ и $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ с. В диапазоне температур 270–330 К параметр β является линейной функцией температуры: $\beta(T) = -0,63 + T/(264,6$ К) (рис. 2б).

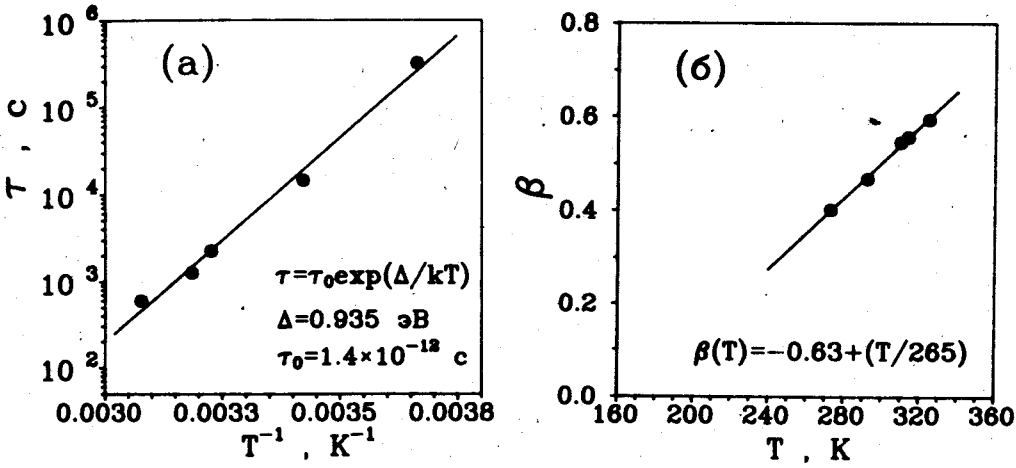


Рис.2. Температурные зависимости времени релаксации ЗФП $\tau(T)$ (а) и дисперсионного параметра $\beta(T)$ (б), полученные для пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,38}$. Сплошная линия (а) есть результат подгонки данных $\tau(T)$ уравнением (2) со значениями параметров $\Delta = 0,935$ эВ и $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ с. Прямая линия (б) была вычислена по формуле $\beta(T) = -0,63 + T/(264,6 \text{ K})$

Наличие неэкспоненциального закона релаксации (1) связано, по-видимому, с некоторым распределением барьеров Δ в пленке ($\delta\Delta \sim 0,1$ эВ). Временной параметр τ есть усредненное время релаксации в системе, а величина $(1 - \beta)$ характеризует ширину распределения этих времен. Предэкспоненциальный фактор τ_0^{-1} характеризует ширину уровня, на котором фотовозбужденный электрон оказался захваченным (см. ниже).

Перейдем к описанию измерений зависимости эффективности возникновения ЗФП и ее релаксации от концентрации кислорода, выполненных на пленке 2. В этих экспериментах пленка 2 подвергалась длительной засветке при $T = 273$ К для каждого полученного значения концентрации кислорода в диапазоне $0 < x < 1$. В качестве меры величины эффекта бралось максимальное значение индуцированной проводимости σ_{max} , (см. вставку на рис. 1). В металлической фазе, $x > 0,45$, эффект ЗФП не обнаруживается. Первые признаки ЗФП появляются при $x = 0,45$. Далее величина сигнала ЗФП быстро увеличивается до своего максимального значения в точке перехода из металлической фазы в полупроводниковую, $x = 0,4$. При дальнейшем понижении x сигнал ЗФП плавно уменьшается и исчезает при $x = 0,1$. На рис. 3а показаны абсолютная σ_{max} и относительная σ_{max}/σ_0 величины фотондуцированной проводимости в зависимости от концентрации кислорода, измеренные при $T = 273$ К после длительной засветки. Там же показана зависимость равновесной проводимости $\sigma_0(x)$ при $T = 273$ К, на которой отчетливо виден переход металл-полупроводник при $x \approx 0,4$.

Для изучения концентрационных зависимостей ($0 < x < 1$) релаксационных характеристик $\Delta(x)$ и $\tau_0(x)$ (см. (2)) в пленке 2 были измерены кривые релаксации ЗФП $\Delta\sigma(t)$, для трех температур 273, 298 и 318 К после засветки в течение 30 мин. Время релаксации $\tau(T)$ определялось из подгонки кривых $\Delta\sigma(t)$ зависимостью (1). Из полученных зависимостей $\tau(T)$ были найдены в соответствии с формулой (2) значения величины барьера $\Delta(x)$ и

предэкспоненциального временного параметра $\tau_0(x)$ для каждой концентрации кислорода x (см. рис. 3б) Отчетливо видна следующая тенденция: при приближении к переходу полупроводник–металл по концентрации кислорода ($x \approx 0,4$) величина барьера для релаксации Δ увеличивается, а время τ_0 уменьшается на много порядков.

Микроскопический механизм ЗФП в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ мы связываем с особенностями его кристаллической структуры и двумерным характером проводимости в нем. Наиболее вероятным объяснением эффекта ЗФП, описывающим всю совокупность экспериментальных данных, нам представляется механизм фотоиндуцированного переноса заряда – возбуждение светом электронов в CuO_2 плоскостях и перенос их в $\text{Cu-O-Cu} \dots$ цепочки в слое CuO_x .

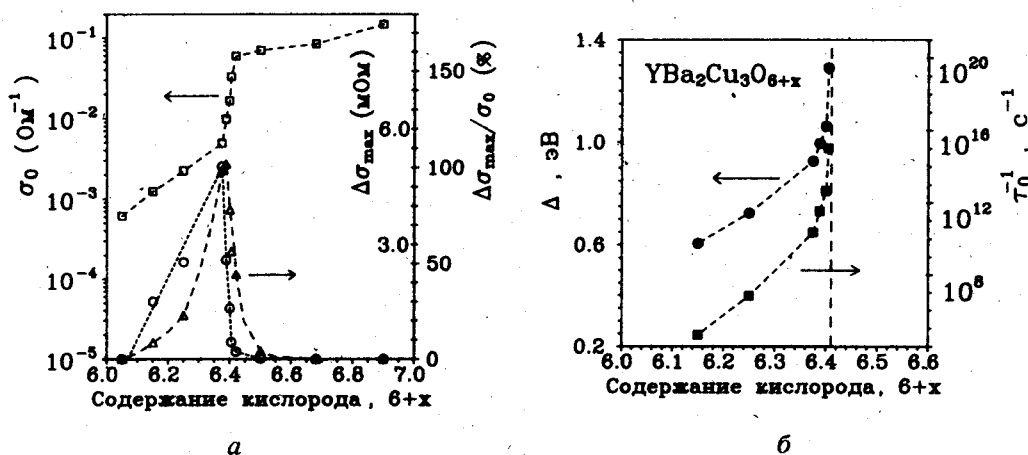


Рис.3. а – Абсолютная величина эффекта ЗФП $\Delta\sigma_{max}$ ($-\Delta-$), его относительное значение $\Delta\sigma_{max}/\sigma_0$ ($-\circ-$) в зависимости от x в пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, измеренные после длительной засветки при 273 К. σ_0 ($-\square-$) – равновесное значение проводимости пленки 2 при 273 К, измеренное до облучения.

б – Зависимости параметров релаксации ЗФП: барьера – $\Delta(x)$ и предэкспоненциального фактора – $\tau_0^{-1}(x)$ в пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Известно, что с увеличением содержания кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x \approx 0,4$ возникает переход с переносом заряда^{14,15}: электронная плотность "оттягивается" от CuO_2 -плоскостей к цепочкам в CuO_x -слоях. При этом в плоскостях CuO_2 возникает дырочная проводимость и транспортные свойства соединения изменяются от полупроводниковых к металлическим (а при низких температурах – сверхпроводящим). В полупроводниковой фазе с $x \leq 0,4$ в равновесных условиях перенос заряда между CuO_2 -плоскостями и цепочками не происходит. Однако данный процесс может происходить под воздействием света. Действительно, пусть поглощенный фотон в CuO_2 -плоскостях возбуждает электрон в верхнюю незаполненную зону проводимости. С некоторой вероятностью электрон

перемещается в соседние CuO_2 -слои, в которых при $x \leq 0,4$ кислород образует с ионами меди цепочки $\text{Cu-O-Cu} \dots$ конечной длины. Далее электрон локализуется в цепочках CuO_x на незаполненных электронных орбиталях ионов O^- (или вакансиях кислорода²). При этом электрон оказывается захваченным на сильно локализованном уровне глубоко внутри энергетической щели в 1,8 эВ между валентной и верхней возбужденной зонами. Для рекомбинации с дыркой ему необходимо преодолеть энергетический барьер $\Delta \sim 1$ эВ, соответствующий энергии возбуждения электрона в верхнюю незаполненную зону проводимости. Тем самым фотовозбужденный электрон и дырка оказываются пространственно разделенными. Фотовозбужденная дырка остается свободной и вызывает увеличение общей концентрации свободных дырок в CuO_2 -плоскостях. По мере облучения концентрация дырок растет и проводимость среды увеличивается. При $T < 270$ К фотовозбужденный электрон, захваченный на вакансии кислорода, практически не может преодолеть барьер в $\Delta \sim 1$ эВ и рекомбинировать с дыркой. Поэтому релаксации фотопроводимости и фотоиндуцированной сверхпроводимости при этих температурах не наблюдается. При комнатной температуре появляется релаксация фотопроводимости, определяемая термическим возбуждением электрона, захваченного на уровнях O^- , через барьер в верхнюю зону.

В рамках данного подхода полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать следующим образом. Положение акцепторных уровней (незаполненных орбиталей ионов O^- в цепочках) и их ширина, оказываются сильно зависящими от содержания кислорода в пленке. При $x \simeq 0,1$ цепочки еще не сформированы и незаполненных уровней ионов O^- в слоях CuO_x нет. В отсутствие акцепторных уровней в слоях CuO_x эффект ЗФП не наблюдается. При $x > 0,1$ начинают появляться короткие (двухзвенные) цепочки Cu-O-Cu-O-Cu , которые могут принимать дополнительный электрон¹⁵. При этом в пленках появляется сигнал ЗФП (см. рис. 3). Акцепторные уровни при $x = 0,15$ расположены в щели между валентной и проводящей зонами на $\Delta = 0,6$ эВ ниже края верхней возбужденной зоны в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, а их ширина $h\tau_0^{-1}$ оказывается чрезвычайно малой ($\tau_0^{-1} \sim 10^{-6}\text{с}^{-1}$). С ростом x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ количество цепочек (и их длина) увеличивается. В связи с этим величина эффекта ЗФП также растет вплоть до $x = 0,38$ (рис. 3а). Положение акцепторных уровней все больше сдвигается в сторону валентной зоны, образованной CuO_2 -плоскостями. На рис. 3б этот сдвиг соответствует росту энергетического барьера Δ . Одновременно с этим при приближении к границе перехода полупроводник-металл ($x = 0,4$) в силу гибридизации с валентной зоной CuO_2 (рис. 3б) локализованные уровни O^- катастрофически уширяются (до $h\tau \sim 1$ эВ). При $x = 0,4$ в системе происходит переход в металлическую фазу, и возбужденные электронные состояния в цепочках не являются более изолированными от состояний в проводящих CuO_2 плоскостях. В этих условиях никакие квазиравновесные состояния осуществляться не могут и эффект ЗФП при $x > 0,4$ быстро исчезает.

В принципе, помимо рассмотренного выше объяснения эффекта ЗФП в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, предлагались другие микроскопические механизмы^{2,4} например, механизм фотоиндуцированной диффузии⁴, то есть перераспределение положений ионов кислорода под действием облучения. Однако данный механизм, как нам кажется, не может объяснить наблюдаемого роста

релаксационного барьера Δ и чрезвычайно резкого увеличения "частоты попыток" τ_0^{-1} в (2) при приближении концентрации кислорода к $x = 0,4$. Результаты недавних измерений эффекта Холла ⁶ в облучаемых видимым светом пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ также свидетельствуют о том, что явления ЗФП и диффузии кислорода имеют различную природу.

Авторы выражают благодарность А. Усоскину и И. Чукановой за предоставление образцов и Г. Уймину за обсуждение полученных результатов.

-
1. А.И.Кирилюк, Н.М.Крейнес, В.И.Кудинов Письма в ЖЭТФ 52, 696 (1990).
 2. V.I.Kudinov, A.I.Kirilyuk, N.M.Kreines et al., Phys. Lett. A 151, 358 (1990); Phys. Lett. A 157, 290 (1991).
 3. V.I.Kudinov, I.L.Chaplygin, A.I.Kirilyuk et al., Phys. C 185-189, 751 (1991); Phys. C 185-189, 1241 (1991).
 4. N.M.Kreines, and V.I.Kudinov, Modern Phys. Lett. B 6, 289 (1992).
 5. C.Ayache, I.L.Chaplygin, A.I.Kirilyuk et al., Sol. St. Comm., 81, 41 (1992).
 6. G.Nieva, E.Osquiquil, J.Guimpel et. al., to be published (Appl. Phys. Lett.; Phys. Rev. Lett.)
 7. R.Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) 12, 393 (1847).
 8. G.Williams, and D.C.Watts, Trans. Faraday Soc. 1 66, 80¹ (1970).
 9. R.V.Chamberlin, G.Mozirkewich, R.Orbach et. al., Phys. Rev. Lett. 52, 867 (1984).
 10. G.Krisa, and G.Mihally, Phys. Rev. Lett. 56, 2529 (1986).
 11. W.B.Jackson, and J.Kakalios, Phys. Rev. B 37, 1020 (1988).
 12. A.J.Hamed, Phys. Rev. B 44, 5585 (1991).
 13. R.J.Cava, B.Batlogg, K.M.Rabe et. al., Phys. C 156, 523 (1988).
 14. J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas et. al., Phys. Rev. B 41, 1863 (1990).
 15. G.Uimin, and J.Rossat-Mignod. Preprint.