Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 523–530 УДК 538. 945

Влияние структурной неравновесности и температуры на фотоиндуцированные изменения оптического пропускания пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$

И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, М. Ю. Либин

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 14 ноября 1994 г.

В области низких температур $T < 125$ К и при слабых световых потоках ($\sim 10^{13}$ фотон/см$^2 \cdot$с) обнаружены сильные (~25%) фотоиндуцированные изменения оптического пропускания пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, нелинейно зависящие от времени облучения. Исследуются условия перехода нелинейных изменений пропускания к линейному закону. Анализ эффекта, основанный на взаимосвязи интенсивности оптических переходов с изменением концентрации электронов (дырок) в плоскости CuO_2, позволил сделать выводы, что: критическим условием для эффективной фотонакачки носителей при слабых дозах облучения и при низких температурах является степень ортонеравновесности образца; в режиме нелинейных фотоиндуцированных изменений фотонакачка ускоряет релаксацию к равновесному ортоупорядочению в цепочках CuO_x; при фотодопировании световыми потоками выше порога металлизации работают одновременно два канала перехода электронов из CuO_2 в CuO_x — один для фотоэлектронов, а другой для электронов с уровня Ферми плоскости CuO_2. При 125 К в сильно накачанной пленке существует структурный переход порядок — беспорядок, при котором происходит сброс фотонакачанных электронов (дырок) при повышении температуры.

В області низьких температур $T < 125$ К та при слабких світлових струменях ($\sim 10^{13}$ фотон/см$^2 \cdot$с) виявлено значні (~25%) фотоіндуковані зміни оптичного пропускання плівки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, які нелінійно залежать від часу опромінення. Досліджено умови переходу нелінійних змін пропускання до лінійного закону. Аналіз ефекту, зроблений на підставі взаємозв'язку інтенсивності оптичних переходів із зміною концентрації електронів (дірок) в площині CuO_2, дозволив прийти до висновків що: критичною умовою для ефективного фотонакачування носіїв при слабких дозах опромінення і низьких температурах є ступінь ортонерівноважності зразка; в режимі нелінійних фотоіндукованих змін фотонакачування прискорює релаксацію до рівноважного ортовпорядкування в ланцюжках CuO_x; при фотодопіруванні світловими струменями вище порога металізації працюють одночасно обидва канали переходу електронів з CuO_2 в CuO_x — один для фотоелектронів, інший — для електронів з рівня Фермі площини CuO_2. При 125 К в сильно накачаній плівці існує структурний перехід порядок — непорядок, при якому відбувається скид фотонакачаних електронів (дірок) при підвищенні температури.

Введение

Необычным свойством высокотемпературных сверхпроводников в диэлектрической (полупроводниковой), металлической и сверхпроводящей фазах является чувствительность их проводимости [1–7], критического тока [8], а также структурных [9] и оптических характеристик [3,10–13] к фотооблучению квантами в видимой области частот ($\hbar\omega > 1{,}5$ эВ). Фотооблучение может вызвать как короткоживущие [1,10], так и долгоживущие изменения, сохраняющиеся от нескольких часов до суток [4–8,12–13]. Цитируемые эксперименты отличаются широким диапазоном используемых доз облучения: $\sim 10^{15}$ фотон/см^2 для диэлектрика [1–3], $\sim 10^{18}$ фотон/см^2 для сверхпроводящего образца [12–13], $\sim 10^{20-23}$ фотон/см^2 для диэлектриков, металлов и сверхпроводников [4–10].

Трудным моментом при интерпретации фотоиндуцированных изменений является объяснение их устойчивости и больших времен жизни. Общепринятая точка зрения состоит в том, что индуцированные светом изменения физических характеристик $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ связаны с появлением избыточного числа носителей (дырок) в плоскости CuO_2 (эффект фотодопирования [10]). В настоящее время рассматриваются две модели, описывающие процессы образования избыточных дырок без изменения кислородного индекса. Первая модель предполагает, что электрон и дырка, образующиеся в момент фотовозбуждения в плоскости CuO_2, в последующем оказываются пространственно разделенными вследствие перетекания возбужденных электронов из активной плоскости CuO_2 в базовую плоскость цепочек CuO_x и их захвата в существующие долгоживущие ловушки [2–5,13]. Вторая модель, предложенная на основании экспериментов с большими дозами ($> 10^{20}$ фотон/см^2), исходит из того, что фотовозбуждение вызывает упорядочение кислородных вакансий в цепочках CuO_x, которое, в свою очередь, инициирует последующее перераспределение электронов между плоскостями CuO_2 и CuO_x и появление избыточных дырок в CuO_2 [6,7]. Обе модели используют идею о существовании процесса пространственного перераспределения зарядов между двумя субструктурами в ячейке $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. В первой модели подразумевается перетекание возбужденных электронов через зону проводимости Cu $3d^{10}$, а во второй — нормальных электронов (дырок) через валентную зону O p^6–Cu d^9. Представляется интересным оптическими методами исследовать процесс фотоиндуцированного перетекания зарядов в случае диэлектрика (полупроводника) с кислородным индексом $x = 0{,}30–0{,}40$, когда связи между плоскостью CuO_2 и цепочками CuO_x крайне неустойчивы.

В настоящей работе в области низких температур $T < 125$ K и при слабых световых потоках обнаружены сильные фотоиндуцированные изменения оптического пропускания (ФИП) пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, нелинейно зависящие от времени фотооблучения. Изменение пропускания достигало 25% при дозах $\sim 5 \cdot 10^{16}$ фотон/см^2. Столь сильный оптический эффект при фотонакачке носителей, его временные и температурные зависимости, а также условия перехода нелинейного режима в линейный описываются впервые. Анализ эффекта, основанный на взаимосвязи интенсивности оптических переходов с изменением концентрации электронов (дырок) в плоскости CuO_2, позволил нам сделать вывод, что даже в области малых доз облучения происходит индуцированное структурное ортоупорядочение кислородных цепочек в слое CuO_x. Обсуждается влияние ортонеравновесности на эффективность фотодопирования. Температурные изменения в спектре поглощения фотонакачанных пленок свидетельствуют о том, что для избыточных носителей (дырок) открывается канал температурно-индуцированного перетекания между плоскостями CuO_2 и CuO_x, подобный тому, который ранее наблюдался нами только для металлической фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [14]. Резкий сброс числа избыточных носителей в нелинейном режиме ФИП наблюдается при 125 K, где для металлизированных пленок, по данным [2], начинает сильно уменьшаться фотопроводимость. Обсуждение результатов показывает, что при фотодопировании выше порога металлизации работают одновременно два канала переноса электронов из плоскости CuO_2 в базисную плоскость CuO_x: один — для фотоэлектронов и другой — для электронов валентной зоны (дырок).

Постановка эксперимента

В экспериментах измерялось оптическое пропускание пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ при низких температурах: $I_{tr}(\hbar\omega, t) = I_0(\hbar\omega)\, e^{-\kappa l}$, где I_0 [фотон/см$^2 \cdot$с] — световой поток, падающий на пленку; $\kappa(\hbar\omega, t)$ — коэффициент поглощения, зависящий от времени t; $l = 2\,300$ Å — толщина пленки. Диапазон спектральных измерений находился в области энергий $\hbar\omega$ от 1,5 до 3,0 эВ, для которой $\kappa l \simeq 2$ при 300 K. Фотоиндуцированные изменения пропускания изучались при различных уровнях светового потока $I_0(\hbar\omega)$ по временным зависимостям $I_{tr}(\hbar\omega, t)$ от начала облучения светом ($I_{tr} = I_{tr}(\hbar\omega, 0)$) вплоть до $t \simeq 1{,}5 \cdot 10^4$ с. Облучение проводилось газоразрядной лампой сплошного спектра через монохроматор, при этом падающие потоки $I_0(\hbar\omega)$ могли изменяться в пределах от 10^{12} фотон/см$^2 \cdot$с до 10^{14} фотон/см$^2 \cdot$с. Методика эксперимента позволяла быть уверенным в том, что стабильность $I_{tr}(\hbar\omega, t)$ в отсутствие фотоиндуцированных эффектов сохранялась на уровне $\pm 1\%$ в течение максимальных времен измерений. Образцом служила монокристаллическая пленка $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, приготовленная Б. Хольцапфелем в Исследовательском центре Сименс (Эрланген, Германия). Пленка была получена методом лазерного распыления на подложку $SrTiO_3$ (100), ось c пленки была перпендикулярна подложке. Сначала была выращена сверхпроводящая пленка с $T_c = 87$ K, а затем путем отжига в течение 1 ч при $T = 550$ °C и парциальном давлении кислорода $P = 0{,}2$ мбар кислородный индекс этой пленки был понижен. После этого образец быстро закалялся (за 5с) до 300 K с использованием жидкого азота. Характеристика пленки была получена индуктивным методом в диапазоне 300–15 K. Длина c-оси измерялась дифрактометром и оказалась равной 11,820 Å. Использовав калибровочную кривую для пленок $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [15, рис. 7], определили ее кислородный индекс $x = 0{,}35 \pm 0{,}03$. Согласно фазовой диаграмме [16], этот кислородный индекс для использованных в работе температур 80–450 K соответствует граничной области тетра-орто I-орто II переходов.

Экспериментальные результаты

Спектры пропускания $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ были измерены в области межзонных электронных переходов из валентной зоны (O p^6–Cu d^9) плоскости CuO_2 в зону проводимости (Cu d^{10}) этой же плоскости, разделенных запрещенной щелью $E_g \simeq 1,5$ эВ [3]. В отсутствие фотодопирования коэффициент поглощения κ зависит только от уровня химического допирования x, не изменяется во времени и не зависит от величины I_0. Однако облучение пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ даже слабыми световыми потоками с мощностью несколько микроватт вызывало временные изменения пропускания (т. е. величины κ), зависящие к тому же от I_0. Относительные вариации ФИП по спектру $I_{tr}(\hbar\omega, t)/I_{tr}(\hbar\omega, 0)$ во всей области частот от 1,7 до 3,0 эВ были незначительными. Далее мы приводим данные по ФИП вблизи максимума полосы межзонного перехода, лежащего при $\hbar\omega = 2,64$ эВ. На рис. 1–4 размытость кривых обусловлена разбросом величин сигнала при измерении пропускания.

На рис. 1 показаны временные изменения относительного пропускания $I_{tr}(t)/I_{tr}(0)$ при $T = 80$ K для сильно различающихся световых потоков $I_0 = 10^{12}$ и $1,2 \cdot 10^{13}$ фотон/см^2·с. Как видно, временной ход кривых *1* и *2* обнаруживает сильную зависимость от величины потока I_0, что является прямым свидетельством существования фотоиндуцированного поглощения в образце. Отметим, что для времен $t = 5\,000$ с указанным потокам соответствуют дозы облучения $5 \cdot 10^{15}$ и $6 \cdot 10^{16}$ фотон/см^2, однако поглощенные световые дозы меньше, поскольку со временем коэффициент поглощения падает (пропускание растет).

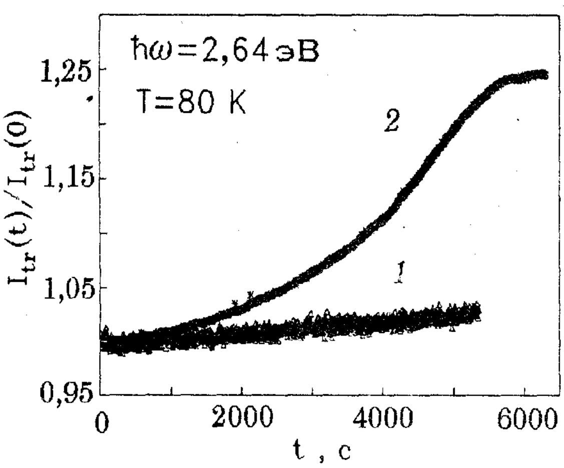

Рис. 1. Временные зависимости относительного пропускания $I_{tr}(t)/I_{tr}(t=0)$ пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ при 80 K на длине волны 470 нм ($\hbar\omega = 2,64$ эВ) для двух световых потоков I_0, фотон/см^2·с: 10^{12} (*1*); $1,2 \cdot 10^{13}$ (*2*).

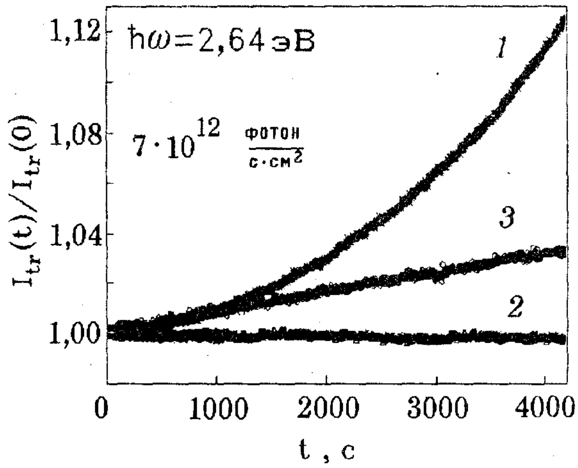

Рис. 2. Временные зависимости при $T = 80$ K относительного пропускания пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, находящейся в трех различных состояниях: после нагрева в атмосфере до 450 K (сильная неравновесность) (*1*); после многочасовых экспериментов с облучением при низких температурах (отсутствие неравновесности) (*2*); после выдержки при 300 K в течение 14 дней (слабая неравновесность) (*3*).

Как показали наши эксперименты, величина ФИП существенно зависит от условий предварительного отжига образца и его закалки. На рис. 2 приведены кривые $I_{tr}(t)/I_{tr}(0)$ для различных состояний пленки, но при одинаковой величине потока I_0. Наибольшее низкотемпературное ФИП наблюдается в пленке, которая длительно хранилась на воздухе (отжиг при $T = 300$ K) и затем кратковременно была нагрета в атмосфере воздуха до $T = 450$ K (кривая *1*). Впоследствии из-за многократного термоциклирования образца в интервале 80–200 K и многочасовой низкотемпературной выдержки в период измерений величина ФИП этой пленки уменьшилась практически до нуля (кривая *2*). Оказалось,что опять восстановить величину ФИП при низких температурах можно путем длительной предварительной выдержки образца при комнатной температуре. Кривая *3* получена для пленки, выдержанной 14 дней на воздухе при 300 K после цикла низкотемпературных измерений. Нагрев до 450 K еще больше увеличивает ФИП.

Естественно предположить, что если в образце существует исходная тетра — ортонеравновесность, то многочасовая низкотемпературная выдержка пленки под фотооблучением будет способствовать увеличению степени орторомбичности и уменьшению неравновесности, так как при понижении температуры происходит вакансионное упорядочение кислородных цепочек вдоль оси b и уменьшение степени беспорядка (понижение энтропии). С другой стороны, выдержка при комнатной температуре, а тем более повышение температуры пленки до 450 K (когда происходит кислородное

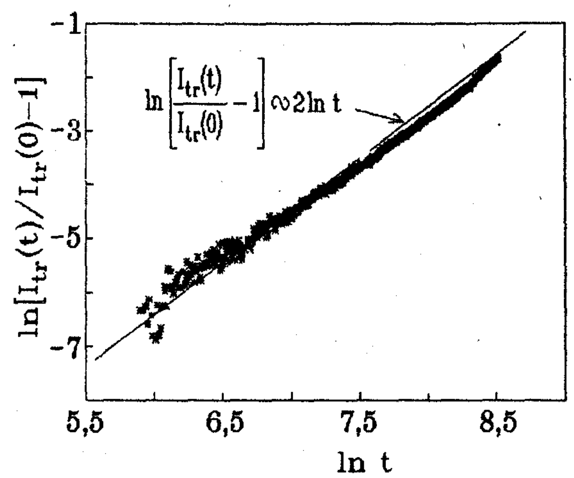

Рис. 3. Результат обработки нелинейной временной зависимости пропускания (рис. 1, кривая *2*) в логарифмических координатах. Интервал времени от 350 до 5 000 с.

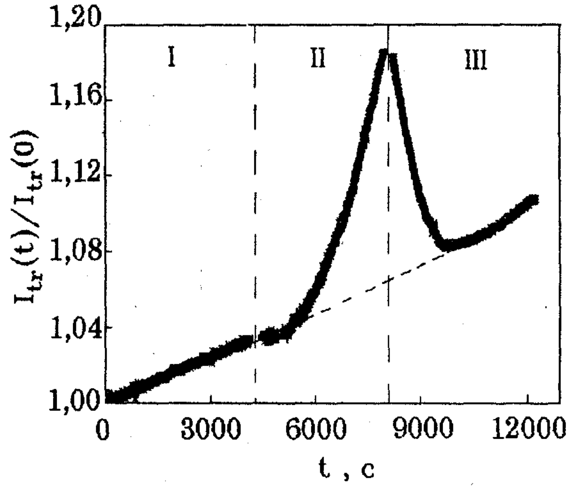

Рис. 4. Временная зависимость относительного пропускания пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ при 80 К в эксперименте с дополнительной подсветкой образца: ход пропускания на длине волны 470 нм ($\hbar\omega = 2,64$ эВ) при уровне светового потока $I_0 = 5\cdot10^{12}$ фотон/см^2·с: (I период); 780 нм (1,59 эВ), $I_0 = 7,5\cdot10^{13}$ фотон/см^2·с (II период); 470 нм (2,64 эВ), $I_0 = 5\cdot10^{12}$ фотон/см^2·с (III период).

разупорядочение для пленки с $x = 0,35$ [17]) увеличивает степень вакансионного беспорядка. Таким образом,наблюдается отчетливая связь величины ФИП с исходной степенью тетра — орто-неравновесности в пленке, охлажденной до низких температур: чем больше неравновесность (по отношению к низкотемпературной степени орторомбичности), тем сильнее ФИП. Многодневная выдержка пленки при 300 К необходима из-за длительной (более 200 ч) структурной релаксации пленки с $x = 0,35$ к равновесной степени орторомбичности, происходящей при комнатной температуре [17].

Как видно из рис. 1, 2, в зависимости от состояния образца или используемой дозы наблюдается линейный (слабое облучение и/или слабая неравновесность) либо нелинейный (сильное облучение и/или сильная неравновесность) характер зависимости ФИП от времени. На рис. 3 представлена обработка нелинейной кривой *2* на рис. 1 в логарифмических координатах $\ln\,[I_{tr}(t)/I_{tr}(0)-1]$, показывающая, что полученная прямая имеет наклон, равный двум. В терминах поглощения наблюдаемая зависимость может быть представлена в виде

$$\left[\kappa_{ph}(t) - \kappa(0)\right] l = -\ln\left(1+\alpha t^2\right), \quad \alpha = 10^{-8}\ c^{-2}$$

или для области времен $\alpha t^2 \ll 1$

$$\left[\kappa_{ph}(t) - \kappa_0\right] l = -\alpha t^2 . \qquad (1)$$

В свою очередь, линейные зависимости на рис. 1 и 2 в терминах разностного поглощения могут быть описаны зависимостью

$$\left[\kappa_{ph}(t) - \kappa(0)\right] l = -\ln\left(1+\beta t\right), \quad \beta = 10^{-5}\ c^{-1},$$

а для времен $\beta t \ll 1$ имеем

$$\left[\kappa_{ph}(t) - \kappa(0)\right] l = -\beta t . \qquad (2)$$

Квадратичная зависимость на рис. 1, 2 начинается от 350 с (до этого момента заметен вклад линейной компоненты). Таким образом, эксперименты показывают, что существуют два разных механизма, ответственных за фотоиндуцированное просветление: один приводит к линейному уменьшению поглощения при увеличении времени, а другой — к квадратичному убыванию $\kappa(t)$. При обоих механизмах имеется логарифмический порог начала фотоиндуцированных изменений.

Существование двух независимых механизмов ФИП подтверждается также данными на рис. 4. Эксперимент начинался с низкого уровня облучения (период I). Затем в период от $t_1 = 4,2\cdot10^3$ с до $t_2 = 8\cdot10^3$ с (период II) было проведено усиленное облучение, и при $t > t_2$ (период III) интенсивность потока была вновь снижена до уровня I периода. Накачка во II периоде достигалась потоком фотонов, в 15 раз большим, чем в I и III периодах (для этого использовалась высокая интенсивность источника при $\hbar\omega = 1,59$ эВ). Измерения ФИП проводились в I и III периодах при энергии $\hbar\omega = 2,64$ эВ, а во II периоде — при $\hbar\omega = 1,59$ эВ. В I периоде наблюдается линейный ход зависимости пропускания от времени, во II периоде видна сильная нелинейность, а в III периоде происходит релаксация пропускания к линейному закону I периода. Этот эксперимент свидетельствует о том, что ме-

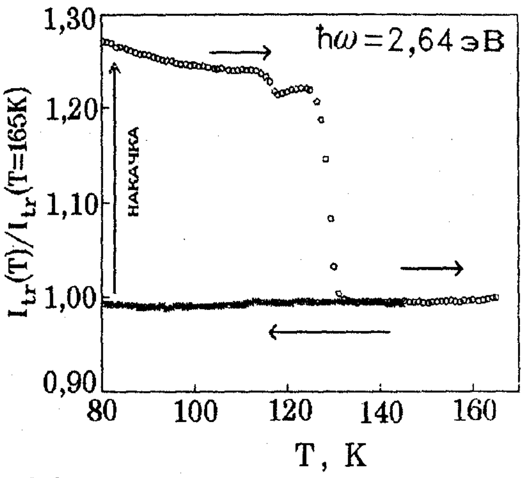

Рис. 5. Температурная зависимость относительного пропускания сильно неравновесной пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ на длине волны 470 нм (2,64 эВ). Фотонакачка осуществлялась при 80 К квантами $\hbar\omega$ = 2,64 эВ, в режиме нелинейной временной зависимости (рис. 1. кривая *2*). Стрелками показаны направления температурного сканирования. * — охлаждение от 145 до 80 К, О — нагрев от 80 до 165 К.

ханизм линейного изменения действует во все периоды независимо от механизма нелинейного. Характерные времена релаксации для нелинейного ФИП составляют $\tau \sim 1{,}5\cdot10^4$ с (если обрабатывать кривую релаксации по экспоненциальному закону), т.е. в этом процессе фотоиндуцированные изменения являются долгоживущими, имеют большие времена жизни (порядка нескольких часов).

Были выполнены также специальные эксперименты, чтобы выяснить, как влияет температура на сохранение ФИП. С этой целью измерялось пропускание при охлаждении образца от 150 до 80 К, затем проводилась его фотонакачка в течение 1,5 ч и после этого вновь измерялась ФИП при нагреве образца. Времена охлаждения и нагрева образца составляли 300–400 с, что существенно меньше характерных времен изменения пропускания в режиме ФИП. Данные этого эксперимента для сильно неравновесного образца показаны на рис. 5. Как видно, в режиме охлаждения (в отсутствие фотонакачки) пропускание на межзонном переходе остается температурно независимым, как это наблюдалось нами ранее для неметаллической фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [14]. После накачки пропускание увеличилось более чем на 25%. Нагрев образца сопровождается медленным уменьшением пропускания вплоть до T = 125 К. При 125 К в интервале шириной несколько градусов происходит резкий и полный сброс ФИП до уровня необлученного образца. Температурные изменения ФИП при нагреве от 80 до 125 К составляют 4%, что определенно превышает погрешность измерений при температурном сканировании. Для слабо неравновесных образцов линейный режим ФИП наблюдается и при температурах T > 125 К

Обсуждение результатов и выводы

Отметим основные особенности ФИП при низких температурах, которые представляют общий интерес при обсуждении любых фотоиндуцированных эффектов в ВТСП материалах.

1. Прежде всего обратим внимание на аномально высокую величину ФИП-сигнала при относительно слабых световых дозах (< $6\cdot10^{16}$ фотон/см^2).

2. Эксперименты показали, что наибольший ФИП-сигнал наблюдается в сильно неравновесных образцах $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, когда их состояние далеко от термодинамически равновесного упорядочения в плоскости CuO_x при температурах измерений.

3. При формировании ФИП-сигнала действуют два разных механизма с линейной и нелинейной зависимостью коэффициента поглощения от времени, причем первый этап формирования ФИП одинаков для обоих механизмов и связан с возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости плоскости CuO_2.

4. Низкотемпературный нелинейный эффект ФИП характеризуется длительными временами релаксации и устойчив до 125 К.

Как уже упоминалось во введении, наибольшее число работ в области фотоиндуцированных явлений (прежде всего по фотопроводимости) выполнено с использованием высоких доз лазерной фотонакачки (> 10^{20} фотон/см^2). В этих работах показано, что в диэлектрических (полупроводниковых) образцах Y—Ba—Cu—O эти дозы облучения вызывают структурную перестройку и открывают канал перетекания нормальных электронов (дырок) из плоскости CuO_2 в плоскость CuO_x [6,7]. Мы хотим подчеркнуть, что, вообще говоря, согласно [3], пороговая доза для начала металлизации образцов с x = 0,3–0,4 при низкотемпературном фотодопинге находится при значительно меньших дозах $\approx 2\cdot10^{15}$ фотон/см^2. Именно при этих дозах в $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ наблюдалось пересечение уровня энергии Ферми с уровнем подвижности дырок и активационная проводимость переходила в зонную [3]. В наших экспериментах используются дозы, приблизительно равные пороговой (10^{15} фотон/см^2) и на порядок выше. Сравнение рис. 1 и 2 демонстрирует, что пороговая доза для ФИП-сигнала зависит от степени тетра — ортонеравновесности образца. Для образца с сильной степенью неравновесности (рис. 1, кривая *1*) требуются меньшие дозы для начала ФИП, чем для образца, в котором произошла низкотемпературная релаксация (рис. 2, кривая *2*). Можно считать, что степень отклонения от равновесного орторомбического упорядочения является критическим параметром ФИП при низких температурах.

Чтобы выявить электронные процессы, ответственные за формирование оптического фотоиндуцированного поглощения, необходимо связать изменение коэффициента поглощения с изменением числа электронов (дырок) в валентной зоне при накачке. Как известно [18], в сильно коррелированных системах электронов, какой является $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, можно использовать общее выражение, связывающее интегральное поглощение (или оптическую проводимость $\sigma(\omega)$) с числом электронов n, участвующих в оптических переходах в полосе частот от ω_1 до ω_2 :

$$Cn = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \kappa(\omega)\, d\omega = 4\pi \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{c\sqrt{\varepsilon}} \sigma(\omega)\, d\omega \ , \qquad (3)$$

где C можно полагать константой для полосы межзонного поглощения, внутри которой диэлектрическая проницаемость ε слабо изменяется ($\sqrt{\varepsilon} \simeq 2$). Как уже отмечалось, поглощение во всей области 1,75 эВ $< \hbar\omega <$ 3,0 эВ изменяется практически равномерно при фотонакачке, поэтому можно полагать, что изменения коэффициента поглощения вблизи максимума широкой полосы следуют за изменениями всей интегральной площади:

$$\Delta\kappa(\hbar\omega, t) = \kappa(\hbar\omega, 0) - \kappa_{\rm ph}(\hbar\omega, t) = C\Delta n \ . \qquad (4)$$

Простое соотношение (4) дает возможность однозначной интерпретации ФИП: уменьшение поглощения при фотонакачке отражает уменьшение числа электронов в валентной зоне плоскости CuO_2 . Отметим, что анализ фотоиндуцированных эффектов по оптическому поглощению имеет определенное преимущество перед прямыми измерениями фотоиндуцированной проводимости, поскольку поглощение связано только с числом электронов и не зависит от изменения подвижности носителей.

Уже в ранних работах по фотодопингу Y–Ba–Cu–O обоснованно утверждалось, что в процессе фотовозбуждения электроны из валентной зоны переводятся в зону проводимости плоскости CuO_2 , откуда возможен их сток в кислородные вакансионные ловушки другой субструктуры ячейки — базисной плоскости CuO_x [2,5,13]. Таким образом, оптическое ФИП позволяет контролировать процесс перетекания зарядов между CuO_2 и CuO_x , связанный с изменением числа дырок.

Используя связь оптического поглощения с изменением числа электронов в плоскости CuO_2 , рассмотрим физические особенности двух механизмов формирования ФИП с линейным и нелинейным временным ходом. Для общего анализа обоих механизмов удобно ввести интегральную характеристику процесса ФИП — число поглощенных квантов за время τ:

$$W = I_0 \int_0^{\tau} (1 - e^{-\kappa_{\rm ph}(t) l})\, dt \ , \qquad (5)$$

где $\kappa_{\rm ph}(t)$ следует (1) или (2) для нелинейной или линейной зависимости соответственно. Квантовую эффективность процесса ФИП можно определить как отношение числа электронов Δn, ушедших в резервуар CuO_x за время τ, к общему числу поглощенных квантов за это время ($P = \Delta n / W$). Для линейного случая квантовая эффективность P оказывается практически не зависящей от времени облучения ($P \simeq$ const), а для нелинейного случая ($P \sim \tau$) зависит от дозы, т. е. определяется числом поглощенных квантов (или числом переведенных в CuO_x фотоэлектронов) за время облучения. Другими словами, в случае линейной зависимости скорость изменения концентрации носителей (дырок) остается постоянной $dn/dt =$ const, а во втором случае $dn/dt \sim t$. Обычная физическая картина для линейного процесса — это уход электронов в большой резервуар изолированных ловушек в CuO_x . В нелинейном процессе, когда скорость изменения числа электронов (дырок) растет с увеличением дозы, можно сказать, что захват предыдущих электронов увеличивает вероятность притока новых. В связи с этим отметим, что эксперименты по фотоиндуцированному поглощению в дальней ИК области показали, что захват фотоэлектронов на кислородные вакансии в цепочках CuO_x может инициировать возрастание локальной орторомбической дисторсии [11]. В то же время повышение орторомбичности, т. е. удлинение цепочек в CuO_x , само способствует более эффективному захвату электронов [19]. Таким образом, можно полагать, что нелинейный режим возникает на стадии электронно-стимулированного удлинения кислородных цепочек.

Вообще говоря, для описания нелинейного режима можно использовать две различные модели. В первой модели образование дырок происходит только в процессе фотовозбуждения электронов в зону проводимости, а рост квантовой эффективности с ростом дозы связан с уменьшением электрон-дырочной рекомбинации за счет электронно-индуцированного увеличения числа глубоких ловушек при удлинении цепей. Во второй модели предполагается, что, помимо образования дырок в прямом процессе фотовозбуждения, открывается дополнительный канал перетекания электронов с уровня E_F плоскости CuO_2 за счет электронно-индуцированных структурных изменений в цепочках CuO_x. Включение (выключение) канала перетекания нормальных электронов из CuO_2 в CuO_x анализируется в [20], когда какой-либо фактор вызывает значительное увеличение (уменьшение) степени орторомбичности. В [6,7,9] установлено, что именно вторая модель согласуется с экспериментами при больших дозах ($> 10^{20}$ фотон/см^2). Анализ наших результатов свидетельствует, что даже при сравнительно слабых дозах, если пройден порог металлизации, должна также работать вторая модель. Действительно, переход изолятор — металл сопровождается скачкообразным изменением длины связи апиксного кислорода с плоскостью CuO_2 и резким усилением степени орторомбичности, что создает благоприятные условия для процесса перетекания нормальных электронов между CuO_2- и CuO_x-плоскостями [21].

Ниже предела металлизации (при дозах $\lesssim 10^{15}$ фотон/см^2) выбор какой-либо из моделей остается неоднозначным. В линейном режиме ФИП не происходит электронно-стимулированное ортоупорядочение в базисной плоскости за счет облучения, однако нельзя исключить развития во времени обычного термодинамического процесса структурной релаксации к равновесному низкотемпературному ортоупорядочению. В сильном нелинейном режиме вклад электронно-стимулированного упорядочения в сигнал ФИП существенно превышает вклад температурной релаксации.

Используя концентрацию пространственного перетекания зарядов между CuO_2 и CuO_x в металлизированном фотонакачкой образце, можно естественно объяснить необычную температурную зависимость для числа фотоэлектронов (дырок), приведенную на рис. 5. До начала накачки температурные изменения оптического поглощения в диэлектрике $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ отсутствуют (рис. 5, нижняя кривая), что означает неизменность числа электронов (дырок) в плоскости CuO_2 в неметаллическом образце. Однако после фотонакачки (при 80 K в нелинейном режиме) наблюдается заметное температурное изменение поглощения, так что число дырок в плоскости CuO_2 уменьшается (поглощение растет). Это означает, что работает температурно-индуцированный канал обратного перетекания электронов из цепочек базисной плоскости CuO_x в плоскость CuO_2. Резкое усиление этого канала перетекания электронов при 125 K, по-видимому, связано со структурным переходом порядок — беспорядок в металлизированной пленке. Заметим, что подобный сброс фотоиндуцированной проводимости обнаружен в [3, рис. 3] для пленки с $x = 0{,}3$, переведенной фотонакачкой в металлическое состояние. Структурный фазовый переход при 125 K известен только для металлической фазы Y–Ba–Cu–O. Существование обратного потока электронов из CuO_x в CuO_2 наблюдается также при рекомбинационном затухании нелинейного ФИП (см. рис. 4, область периода III).

Таким образом, совокупность оптических данных, полученных для диэлектрической пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ вблизи перехода изолятор — металл, позволяет сделать следующие выводы об электронных процессах при фотодопировании.

1. Критическим условием для эффективной фотонакачки носителей при низких температурах является степень ортонеравновесности образца. При умеренных дозах облучения в полосе частот межзонных переходов фотонакачка может ускорять релаксацию к равновесному ортоупорядочению в цепочках CuO_x.

2. Анализ наших результатов по ФИП совместно с обсуждением литературных данных показывает, что при фотодопировании выше порога металлизации работают одновременно два канала переноса электронов из плоскости CuO_2 в базисную плоскость CuO_x: один канал для фотоэлектронов, а другой — для электронов с уровня Ферми плоскости CuO_2.

3. Повышение температуры вызывает обратный поток избыточных (фотонакачанных) электронов из цепочек CuO_x в плоскость CuO_2. В сильно неравновесных образцах выше порога металлизации существует структурный переход порядок — беспорядок при $T = 125$ K, при котором происходит сброс избыточных электронов при повышении температуры.

Авторы благодарны Г. Займан-Ищенко и Б. Хольцапфелю за предоставленный образец монокристаллической пленки и его полную характеристику. Мы также признательны С. А. Уютнову за помощь при проведении экспериментов. Выражаем благодарность П. А. Бахтину за поддержку работы. Работа выполнена в рамках научных программ Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

1. G. Yu, A. J. Heeger, G. Stucky, N. Herron, and E. M. McCarron, *Solid State Commun.* **72**, 345 (1989).
2. G. Yu, C. H. Lee, A. J. Heeger, N. Herron, E. M. McCarron, Lin Cong, G. C. Spalding, C. A. Nordman, and A. M. Goldman, *Phys. Rev.* **B45**, 4964 (1992).
3. G. Yu, C. H. Lee, D. Mihailovic, A. J. Heeger, C. Fincher, N. Herron, and E. M. McCarron, *Phys. Rev.* **B48**, 7545 (1993).

4. V. I. Kudinov, I. L. Chaplygin, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, E. Lähderanta, and C. Ayache, *Phys. Rev.* **B47**, 9017 (1993).
5. V. I. Kudinov, A. I. Kurilyuk,N. M. Kreines, R. Laiho, and E. Lähderanta, *Phys. Lett.* **A151**, 358 (1990).
6. E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev.* **B49**, 3675 (1994).
7. K. Tanabe, S. Kubo, F. Hosseini Teherani, H. Asano, and M. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1537 (1994).
8. В. М. Дмитриев, В. В. Еременко, И. С. Качур, В. Г. Пирятинская, О. Р. Приходько, А. М. Ратнер, Е. В. Христенко, В. В. Шапиро, *ФНТ* **21**, 219 (1995).
9. K. Kawamoto and I. Hirabayashi, *Phys. Rev.* **B49**, 3655 (1994).
10. C. Talani, R. Zamboni, G. Ruani, F. C. Matacotta, and K. I. Pokhodnya, *Solid State Commun.* **66**, 487 (1988).
11. C. M. Foster, A. J. Heeger, Y. H. Kim, G. Stucky, and N. Herron, *Synth. Met.* **33**, 171 (1989).
12. I. Fugol', G. Saemann-Ischenko, V. Samovarov, Yu. Rybalko, V. Zhuravlev, Y. Ströbel, B. Holzapfel, and P. Berberich, *Solid State Commun.* **80**, 201 (1991).
13. И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, Ю. И. Рыбалко, В. М. Журавлев, Г. Займанн-Ищенко, Б. Хольцапфель, И. Штребель, *ФНТ* **18**, 296 (1992).
14. I. Fugol', V. Samovarov, A. Ratner, V. Zuravlev, G. Saemann-Ischenko, M. Lippert, and B. Holzapfel, *Physica* **C216**, 391 (1993).
15. J. Ye and K. Nakamura, *Phys. Rev.* **B48**, 7554 (1993).
16. D. de Fontaine, G. Ceder, and M. Asta, *Nature (London)* **343**, 544 (1990).
17. C. Picard and P. Gerdanian, *Physica* **C196**, 297 (1992).
18. 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).
19. G. Uimin and J. Rossat-Mignod, *Physica* **C199**, 251 (1992).
20. R. P. Gupta and M. Gupta, *Phys. Rev.* **B45**, 9958 (1992).
21. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).

Effects of non-equilibrium structure and temperature on photoinduced changes in optical transmission of $YBa_2Cu_3O_{6.35}$ film

I. Ya. Fugol, V. N. Samovarov, and M. Yu. Libin

Sharp (~ 25%) photoinduced changes in the optical transmission of the $YBa_2Cu_3O_{6.35}$ film, which are non-linearly dependent on the irradiation time, are found at low temperatures, $T < 125$ K, and low light flows ($\sim 10^{13}$ photon/cm^2·s). The conditions are studied under which the non-linear changes in transmission transform into a linear law. The analysis of the effect based on correlation between the optic transition intensity and the changing electron (hole) concentration in the CuO_2 plane permits the conclusion that (i) the degree of the sample ortho-nonequilibrium is the critical condition for effective photopumping of the carriers under low-dose irradiation at low temperatures, (ii) the photopumping enhances the relaxation to the equilibrium ortho-ordering in the CuO_x chains under the condition of non-linear photoinduced changes, (iii) on photodoping with light flows above the metallization threshold, two channels of the electron transition from CuO_2 to CuO_x are in simultaneous operation — one is for the photoelectrons and the other is for the electron from the Fermi level of the CuO_2 plane. At 125 K the heavily pumped film undergoes a structural order-disorder transition during which the photopumped electrons (holes) are released as the temperature rises.