

МЕХАНИЗМ ЗАМОРОЖЕННОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

И.П.Крылов

В предложенной модели концентрация дырочных носителей, обеспечивающих электропроводность соединения, возрастает при освещении благодаря локализации электронов на кислородной вакансии симметрии D_{2h} . При электронных переходах изменяются положения атомов вокруг вакансии, что обуславливает возникновение энергетического барьера, преодолеваемого за счет нулевых и тепловых колебаний решетки. Проведены численные оценки высоты барьера и времени релаксации, согласующиеся с экспериментом.

Недавно при исследовании ВТСП соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ было обнаружено явление замороженной фотопроводимости ¹. При недостатке концентрации кислорода $\delta \approx 0,5$ проводимость кристалла росла при освещении зеленым светом аргонового лазера. После выключения света при температуре кристалла $T = 100$ К избыточная проводимость $\Delta\sigma$ сохраняла свое значение $\Delta\sigma/\sigma \approx 0,3$ неопределенно долго. При $T = 295$ К $\Delta\sigma$ уменьшалась в два раза за характерное время $\tau_1 = 20$ часов, причем релаксация носила неэкспоненциальный характер. При $T = 320$ К время релаксации было $\tau_2 = 4$ часа. Недостаток кислорода δ достигался вакуумным отжигом исходного кристалла с величиной $\delta < 0,1$.

Как известно ², уменьшение содержания кислорода в соединении $YBa_2Cu_3O_7$ означает появление вакансии кислорода O в так называемых "цепочках" Cu-O1. Позиция O1 обладает точечной симметрией кристалла, относящегося к орторомбической точечной группе D_{2h} . На рис. 1 изображены ближайшие соседи атома O1 и система координат с центром в месте вакансии O1 и с осью x вдоль ребра решетки с постоянной $a = 3,820 \text{ \AA}$, с осью y - вдоль $b = 3,885 \text{ \AA}$ и осью z вдоль $c = 11,68 \text{ \AA}$ ³. Координата z атомов Ba $z = 2,15 \text{ \AA}$ и атомов кислорода O4 $z = 1,85 \text{ \AA}$. Ниже и выше слоя Ba-O4 расположены слои сетки O2-Cu2-O3, а затем слой иттрия Y. Можно предположить, что возникающая при отжиге вакансия O1 создает локальный уровень, который при освещении заполняется электроном e^- или $2e^-$.

Из общих соображений известно (см., например, ⁴), что наличие локального возмущения V потенциальной энергии электрона в узле идеального кристалла с шириной зоны Δ при величине $|V| > \Delta$ обуславливает появление локального уровня выше потолка зоны при $V > 0$ и ниже дна зоны при $V < 0$ с расстоянием от края зоны порядка $\epsilon_0 = \sqrt{\Delta^2 + V^2} - \Delta$. Ячейка с вакансией O1 в кристалле $YBa_2Cu_3O_7$ эквивалентна ячейке в идеальном кристалле $YBa_2Cu_3O_6$ в котором атомы Y (d^1s^2), 2Ba (s^2), Cu1 (s^1) и 2Cu2 (d^1s^1) поставляют $12e^-$ с атомных орбиталей, указанных в скобках, и полностью насыщают валентные связи кислорода $6 \times O(p^2)$. Поэтому соединение $YBa_2Cu_3O_6$ при $T = 0$ является изолятором. Дополнительный атом O1 заполняет свою оболочку $2p^4$ за счет $3d$ электрона Cu1 и одного делокализованного электрона валентной зоны. Проводимость $YBa_2Cu_3O_7$ имеет дырочный характер и осуществляется носителями вблизи потолка валентной зоны ². Вакансия O1 означает положительное возмущение $V > 0$ и приводит к появлению локального уровня $\epsilon_0 \sim 1$ эВ, если в согласии с расчетами ² считать, что ширина зоны $\Delta \sim 2$ эВ, а из данных по сродству к электрону V имеет тот же порядок величины. Исходя из отсутствия магнитного момента на центрах O1, следует считать, что уровень ϵ_0 заполняется двумя электронами в синглетном спиновом состоянии. Их электростатическое отталкивание в значительной степени экранировано подвижными носителями. Заметим, что дебаевский радиус

экранирования $r = (4\pi e^2 N_\mu)^{-1/2}$ при расчетной плотности состояний N_μ на уровне Ферми μ порядка $N_\mu \approx 1 \text{ ЭВ}^{-1}$ на ячейку 2 составляет $r \approx 0,5 \text{ \AA} \ll a$.

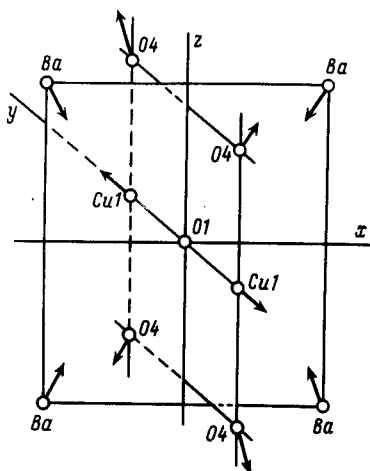


Рис. 1. Нормальные колебания ближайших соседей вакансии кислорода O1, имеющие полную симметрию D_{2h}

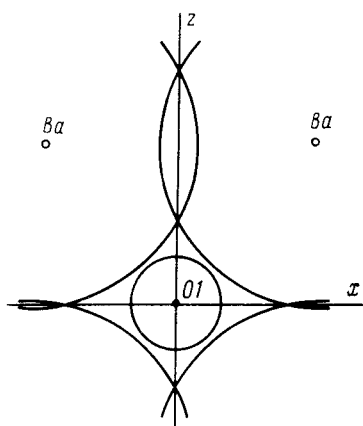


Рис. 2

Рис. 2. Конфигурация вакансии O1 в плоскости $y = 0$. Радиусы окружностей соответствуют атомным радиусам элементов

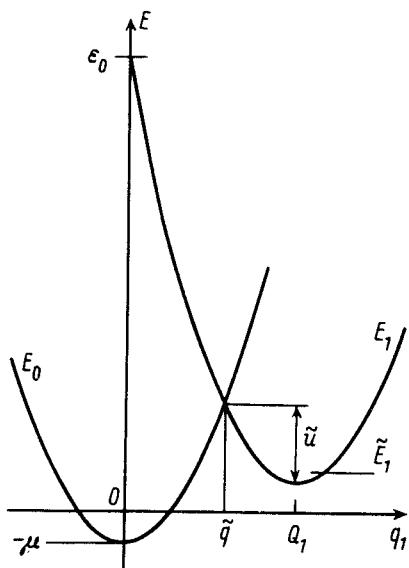


Рис. 3

Рис. 3. Пересечение делокализованного E_0 и локализованного E_1 термов. Начало отсчета энергии - потолок валентной зоны

Явление замороженной фотопроводимости связано с деформацией решетки вблизи дефекта при изменении его электронного состояния ^{5,6}. Пусть ν означает число заполнения уровня ϵ_0 . Смещение атомов относительно положений равновесия при $\nu = 0$ обозначим векторами \tilde{u}_j , где j нумерует эквивалентные позиции, тип которых указывается в скобках символом атома. Декартовы компоненты будем указывать индексом $\beta = x, y, z$. Рассмотрим комплекс ближайших соседей O1, состоящий из 11 атомов. Введем нормальные координаты $q_i = \sum_j \tilde{s}_{ij} \tilde{u}_j$,

где $1 \leq i \leq 27$ и коэффициенты $s_{ij\beta} = 0, \pm 1$. Малая величина $u_{j\beta} \ll a$ позволяет разложить электронный гамильтониан по степеням q_i

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_i \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} q_i + \sum_i \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial q_i^2} q_i^2. \quad (1)$$

В первом порядке теории возмущений энергия электронного термина локализованного состояния плюс упругая энергия деформации решетки

$$E_1 = \epsilon_0 + \sum_i (w_i q_i + k_i q_i^2 / 2), \quad (2)$$

где матричные элементы $w_i = \langle 0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} | 0 \rangle$ определяются невозмущенными функциями состояния ϵ_0 , а упругие коэффициенты $k_i = \text{const}$. При $\nu = 0$ все $w_i \approx 0$ в силу локального характера потенциала возмущения. Для $\nu \neq 0$ большинство $w_i = 0$ в силу симметрии задачи. Группа D_{2h} имеет только одномерные неприводимые представления Γ_α . Соответственно, электронные уровни невырождены, прямое произведение $\Gamma_\alpha \times \Gamma_\alpha = A_g$ - единичному представлению, и $w_i \neq 0$ только для q_i , отвечающих полносимметричным нормальным колебаниям. Полное колебательное представление Γ для комплекса O1 разлагается на неприводимые компоненты следующим образом

$$\Gamma = 5A_g + 2A_u + 2B_{1g} + 5B_{1u} + 2B_{2g} + 4B_{2u} + 3B_{3g} + 4B_{3u}.$$

Установим нумерацию пяти переменных q_i , отвечающих представлениям A_g : $q_1 - u_{jz}(\text{Ba})$, $q_2 - u_{jx}(\text{Ba})$, $q_3 - u_{jz}(\text{O4})$, $q_4 - u_{jy}(\text{O4})$ при $j = 1 \div 4$ и $q_5 - i_{jy}(\text{Cu1})$ при $j = 1, 2$. Здесь указаны $u_{j\beta}$, соответствующие $s_{ij\beta} \neq 0$, знаки которых определены направлениями векторов, изображенных на рис.1.

Расчет коэффициентов вибронной связи w_i затруднителен. Для грубой оценки введем смещения $Q_i = -w_i/k_i$ и будем считать, что соответствующие значения $u_{j\beta}$ при переходе от $\nu = 0$ к $\nu = 2$ близки по порядку величины к смещениям положений равновесия атомов при переходе от тетрагональной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ к орторомбической ячейке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Основанием для такого подхода служит следующее сопоставление. Табличные величины атомных радиусов ⁷: $R(\text{O}) = 0,66\text{\AA}$, $R(\text{Cu}) = 1,28\text{\AA}$, $R(\text{Y}) = 1,81\text{\AA}$ и $R(\text{Ba}) = 2,21\text{\AA}$. Отсюда $a \approx b = 2[R(\text{O}) + R(\text{Cu})]$ и постоянная $c \approx 2R(\text{Y}) + 4R(\text{Ba})$, что указывает на возможность использования модели твердых шаров, в которой атом кислорода O1 свободно заполняет полость, изображенную на рис. 2. В то же время ионный радиус $R(\text{O}^-) = 1,40\text{\AA}$, что указывает на значительную роль изменения состояния валентной оболочки кислорода. Заметим, что приведенные соотношения свидетельствуют о довольно плотной упаковке решетки. Коэффициенты k_i можно определить по частотам нормальных колебаний ω_i , используя данные ⁸ экспериментов по рамановскому рассеянию. Результаты измерения межатомных расстояний ³ позволяют вычислить упругие энергии $u_i = k_i Q_i^2 / 2$, для которых получим следующие оценки (эВ): $u_1 \approx 0,4$; $u_2 \approx 0,003$; $u_3 \approx 0,07$; $u_4 \approx 0,008$ и $u_5 \approx 0,003$.

Таким образом, в формуле (2) оставим только члены с q_1 и перепишем ее в виде

$$E_1 = \epsilon_0 + k_1(q_1 - Q_1)^2 / 2 - k_1 Q_1^2 / 2.$$

В основном состоянии $\tilde{E}_1 = \epsilon_0 - k_1 Q_1^2 / 2 + \hbar\omega_1 / 2$. Терм делокализованного электрона $E_0 = -\mu + k_1 q_1^2 / 2$. Пересечение термов $E_0 = E_1$ при $q_1 = \tilde{q} = (\epsilon_0 + \mu) / k_1 Q_1$, происходящее в адиабатическом приближении, изображено на рис. 3 для случая $k_1 Q_1^2 \geq \epsilon_0 + \mu$. Безызлучательные переходы $\tilde{E}_1 \rightarrow E_0$ вызываются колебаниями

решетки с энергией активации

$$\tilde{u} = \frac{(\epsilon_0 + \mu - k_1 Q_1^2)^2}{2k_1 Q_1^2}.$$

Как ясно из приведенных оценок, величина $\tilde{u} \simeq 1$ эВ.

Температурная зависимость времени релаксации фотопроводимости τ дается приближенной формулой ⁵

$$\tau = \tau_e \exp\left[\frac{2\tilde{u}}{\hbar\omega_1} \text{th}\left(\frac{\hbar\omega_1}{2k_B T}\right)\right] \quad (3)$$

при $\tau_e = \text{const}$. Используя экспериментальные данные ⁸, определяем $\hbar\omega_1 = 0,014$ эВ. При $T \gg \hbar\omega_1/k_B \approx 170$ К формула (3) переходит в $\tau = \tau_e \exp(\tilde{u}/k_B T)$. Исходя из экспериментальных величин τ_1 и τ_2 полученных в работе ¹, вычислим $\tilde{u} = 0,52$ эВ. Предэкспоненциальный множитель в (3) имеет порядок времени электронного перехода $\tau_e \simeq 10^{-8}$ с. Поэтому при $T < 80$ К, когда в формуле (3) можно считать $\text{th}(\hbar\omega_1/2k_B T) \approx 1$, получим $\tau > 10^8$ с. Заметим, что если предполагать меньшую вибронную связь $k_1 Q_1^2 < (\epsilon_0 + \mu)$, так что $\tilde{q} > Q_1$ и точка пересечения парабол на рис. 3 лежит правее минимума E_1 , то переход $\tilde{E}_1 \rightarrow E_0$ может произойти при $q_1 = \text{const}$ с излучением фотона. В этой ситуации при самых благоприятных предпосылках нельзя получить значение $\tau > 1$ с. Благодаря зависимости u от μ , т.е. концентрации свободных носителей, постоянная τ растет при возврате в незасвеченное состояние. Это объясняет неэкспоненциальный характер наблюдавшейся релаксации фотопроводимости.

Литература

1. Кириллюк А.И., Крейнес Н.М., Кудинов В.И. Письма в ЖЭТФ, 1990, 52, 696.
2. Haas K.C. In Solid State Physics, 42, p.213. ed. H. Ehrenreich and D.Turnbull, AP, 1989.
3. Beyers R., Shaw T.V. p. 135 *ibid*.
4. Ланно М., Бургуэн Д. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М.: Мир, 1984, с.107.
5. Lang D.V. In Deep Centers in Semiconductors, p. 489 ed. S.Pantelides, Gordon and Breach, 1986.
6. Queisser H.J. Proc. 17-th Int. Conf. on Phys. Semicond, ed. J.D.Chadi, W.A.Harrison, San Francisco, 1984.
7. Справочник химика. т. 1, с.380, М.: ГНТИ, 1962
8. Thomsen C., Cardona M. In Physical properties of high T_c Supercond. I ed. D.M.Ginsberg, World Scientific 1989.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 сентября 1990 г.