Физика низких температур, 1996, т. 22, № 4, с. 375–384 УДК 538.945

# Флуктуонные и фазонные состояния в $YBa_2Cu_3O_{6,35}$

Л. С. Кукушкин, В. Н. Самоваров, М. Ю. Либин, И. Я. Фуголь

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

Статья поступила в редакцию 11 августа 1995 г., после переработки 18 октября 1995 г.

Приведены экспериментальные данные и результаты расчета, свидетельствующие о реализации в оксидных купратах типа 1-2-3 самосогласованных электронно-структурных состояний — флуктуонов и фазонов. Обсуждается роль этих состояний в процессах перераспределения нормальных и фотовозбужденных электронов между купратной и цепочечной плоскостями вблизи перехода диэлектрик—металл, а также в явлении фотометаллизации $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

Наведено експериментальні дані і результати розрахунку, які свідчать про реалізацію в оксидних купратах типу 1-2-3 самоузгоджених електронно-структурних станів — флуктуонів і фазонів. Досліджується роль цих станів у процесах перерозподілу нормальних і фотозбуджених електронів між купратною і ланцюговою площинами поблизу переходу діелектрик—метал, а також у явищі фотометалізації $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

## Введение

Процессу переноса заряда между активной плоскостью $CuO_2$ и базисной $CuO_x$ в материалах типа $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ посвящено большое число публикаций с первого же года после открытия высокотемпературной сверхпроводимости. В результате надежно установлено, что в базисной плоскости вокруг атомов меди существуют глубокие ловушки, заполнение которых электронами купратной плоскости сопровождается переходами $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ [1]. Возникающие при этом в плоскости $CuO_2$ дырки способны обеспечить переход системы в металлическое (сверхпроводящее (СП)) состояние, однако сколько-нибудь обоснованная микроскопическая картина образования СП состояния в настоящее время отсутствует.

Дальнейшие исследования показали, что зарядовое перераспределение вызывается не только кислородным допированием, но может инициироваться температурой [2], фотонакачкой [3–5], а также структурной реорганизацией цепочек в плоскости $CuO_x$ при сохранении кислородного индекса [6–8]. Есть несколько структур $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, отвечающих различным типам распределения кислорода по позициям в базисной плоскости вдоль кристаллографических направлений a и b: орторомбические (OI, OII, OIII) и тетрагональная фазы. Установлено, что в орторомбической и в смешанной орто-тетра фазе, существующей вблизи перехода диэлектрик—металл, вдоль направления b образуются длинные кислородно-медные цепочки, существенно влияющие на процесс захвата электронов из плоскости $CuO_2$ : захват происходит, если длина цепочек больше некоторой критической, а их удлинение, приводя к ортоупорядочению кислорода, сопровождается притоком электронов в $CuO_x$ . Однако при низких температурах, когда диффузионный канал реорганизации цепочек значительно ослаблен, актуальным является вопрос о механизмах ортоупорядочения цепочек и перетекания электронов, о скоростях релаксации системы к равновесному низкотемпературному электронно-структурному состоянию.

Для ряда твердотельных систем с легко перестраивающейся конфигурацией атомов (вакансий) известно, что электроны, попадающие в эту систему, могут стабилизировать флуктуации распределения атомов (вакансий) или даже новую структурную фазу, которая в отсутствие электронов является нестабильной. Такие энергетически выгодные самосогласованные состояния электронов, локализованных на флуктуациях концентрации атомов (вакансиях) или флуктуациях параметра порядка системы, и поддерживающие эти флуктуации, называются флуктуонами [9–10]. В трехмерном случае образование флуктуонов является, как правило, пороговым эффектом, причем соответствующий барьер может быть достаточно большим и возникновение флуктуонов существенно затруднено. В двух- и, особенно, квазиодномерном случаях этот порог практически отсутствует [9]. Поэтому для описания захвата электронов в такой лабильной системе, какой является система квазиодномерных цепочек в YBCO, привлечение

© Л. С. Кукушкин, В. Н. Самоваров, М. Ю. Либин, И. Я. Фуголь, 1996

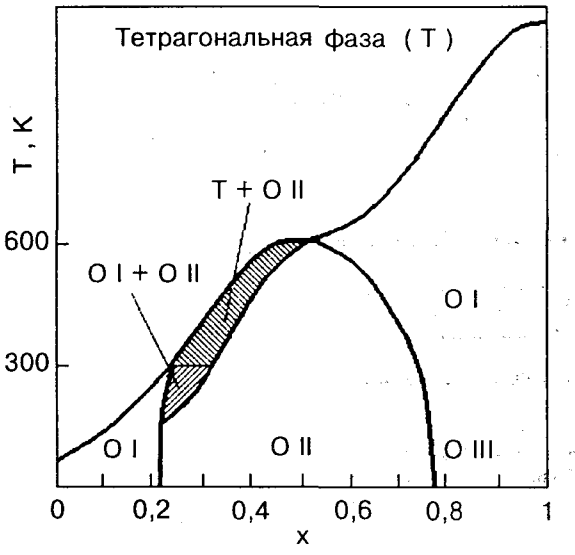


*Рис. 1.* Фазовая диаграмма системы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

флуктуонного механизма представляется совершенно естественным. Поскольку образование флуктуонов и фазонов (флуктуонных состояний новой фазы) особенно эффективно вблизи равновесия различных структурных фаз [10], с наибольшей вероятностью их появление можно ожидать вблизи перехода диэлектрик—металл, когда реализуются различные фазовые превращения, связанные с границами существования фаз и возникают смешанные тетра-орто фазы. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, построенная на основе данных ряда работ (см. [11] и ссылки в ней), видно, что в области температур $300\ \text{K} < T < 600\ \text{K}$ и значений $x$ вблизи перехода диэлектрик—металл величины свободных энергий различных структурных фаз близки, так что в этой области образование фазонов происходит значительно легче. Тем не менее даже в однофазном металлическом случае могут стабилизироваться флуктуации с более высоким ортопараметром, характерным для низких температур.

Чтобы избежать неясности, отметим принципиальное отличие флуктуонов и фазонов от поляронных состояний. Это тем более важно, что в ВТСП материалах взаимодействие носителей с поляризационными колебаниями среды достаточно сильное и механизм высокотемпературной сверхпроводимости рядом авторов связывается с биполяронной моделью [12]. При образовании полярона атомы остаются вблизи своих узлов без нарушения гармоничности колебаний, лишь немного смещаясь от равновесных положений. При образовании флуктуонов происходит значительная перестройка всей конфигурации атомов (вакансий) вокруг электрона, причем эти изменения затрагивают протяженные области решетки даже при короткодействующем характере взаимодействия электрона со средой.

Главная цель настоящей работы — указать на возможность существования флуктуонов и фазонов в оксидных купратах типа 1-2-3. Это утверждение обосновывается результатами собственных оптических измерений низкотемпературного пропускания пленок $YBa_2Cu_3O_{6,35}$ и сопоставлением их с литературными данными. В работе также проведен достаточно простой расчет флуктуонных состояний и обсуждена роль флуктуонов в процессах перетекания фотовозбужденных электронов и электронов валентной зоны плоскости $CuO_2$ (в дальнейшем — нормальные электроны) в цепочечную плоскость $CuO_x$. Подобная постановка задачи, несмотря на ее явную привлекательность, до сих пор, насколько нам известно, в литературе не рассматривалась.

## 1. Исследования временных изменений низкотемпературного оптического поглощения пленок $YBa_2Cu_3O_{6,35}$

Рассмотрим и предварительно обсудим наши данные по оптическим экспериментам с тонкой *c*-ориентированной монокристаллической пленкой $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, охлажденной до 80 K. При этой температуре измерялся временной ход поглощения $\kappa(t)l$ ($\kappa(t)$ — коэффициент поглощения, а $l = 2\,300$ Å — толщина пленки), вызванный релаксацией пленки к новому электронно-структурному состоянию после ее достаточно быстрого охлаждения от 300 K. Подобного рода эксперименты ранее проводились при 300 K после быстрой закалки диэлектрических и металлических пленок $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ от высоких температур, и было найдено, что в области комнатных температур длительная релаксация образцов, регистрируемая по оптической проводимости [2,7], эффекту Холла [6], изменению решеточных параметров [8], вызвана структурной реорганизацией цепочек и сопровождается перераспределением электронов между $CuO_2$ и $CuO_x$.

В наших экспериментах временной ход поглощения пленки при 80 K регистрировался для двух полос поглощения: 1) на частоте $\hbar\omega = 2{,}64$ эВ вблизи максимума полосы межзонного перехода, принадлежащего плоскости $CuO_2$; 2) на частоте 4,1 эВ в максимуме оптического перехода $3d \to 4p$ для ионов $Cu^+$, расположенных в цепочках. Межзонная полоса хорошо выделяется в спектрах поглощения диэлектрической и металлической фаз и формируется электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости $CuO_2$, которые

разделены в диэлектрике оптической щелью $E_g = 1{,}5$ эВ [3]. Полоса оптического перехода $3d \to 4p$ для ионов $Cu^+$ также выделяется в спектрах диэлектрика и умеренно допированного металла и используется для изучения прямой и обратной конверсии $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$ в цепочках в экспериментах при комнатной и более высокой температурах. Поглощение в этих двух полосах является эффективным оптическим зондом для изучения процесса перераспределения электронов между $CuO_2$ и $CuO_x$. Так, с уменьшением температуры от 450 K до комнатной интенсивность поглощения на межзонных переходах падает, а интенсивность поглощения на переходе $3d \to 4p$ возрастает [2]. Результаты измерений интерпретировались в рамках перетекания электронов из $CuO_2$ в $CuO_x$, вследствие чего в плоскости увеличивается число дырок, а в цепочках — число ионов $Cu^+$. В экспериментах с длительным отжигом образцов при 300 K (после их быстрой закалки) также наблюдается увеличение числа ионов $Cu^+$ [7], что свидетельствует о притоке электронов в цепочки из плоскости $CuO_2$. Как следствие, в плоскости $CuO_2$ увеличивается число дырок и наблюдается временной рост температуры сверхпроводящего перехода. При $T \geq 300$ K эти данные анализировались в рамках механизма термодиффузионной реорганизации цепочек, когда удлинение цепочек при 300 K (укорочение при более высоких температурах) приводит к притоку (стоку) электронов в базисную плоскость $CuO_2$ с соответствующей конверсией ионов меди. Падение межзонного поглощения в области 2,6 эВ и, следовательно, увеличение числа дырок в плоскости $CuO_2$ происходит также при фотодопинге, когда облучение диэлектрических образцов в полосе межзонных переходов вызывает переброс фотовозбужденных электронов через зону проводимости $CuO_2$ в базисную плоскость [5,13]. Уменьшение межзонного поглощения наблюдается и при понижении температуры металлических пленок 1-2-3 от комнатной вплоть до температуры сверхпроводящего перехода, на котором температурный ход поглощения замораживается [14].

Таким образом, исследования временной эволюции межзонного поглощения и поглощения на переходе $3d \to 4p$ для $Cu^+$ (совместно или раздельно) позволяют восстановить картину перераспределения нормальных и фотовозбужденных электронов между $CuO_2$ и $CuO_x$ в зависимости от температуры, степени структурной организации цепочек, типа ловушек в $CuO_x$ и т. д.

В данной работе эксперименты проводились следующим образом. Перед началом измерений пленка выдерживалась длительное время (от нескольких дней до месяца) при $T = 300$ K для достижения в ней электронно-структурного равновесия. В результате при 300 K в полосе межзонного поглощения 1,5–3,0 эВ наблюдалась постоянная интенсивность поглощения, сохраняющаяся с точностью ±0,5 % в течение нескольких часов. Затем пленка за 5–10 мин охлаждалась в вакууме до 80 K, и в интервале времен до $10^4$ с измерялся временной ход поглощения при постоянной температуре. Были выполнены следующие эксперименты: 1) измерения $\kappa(t)$ при слабых световых потоках $\simeq 10^{12}$ фотон/(с·см$^2$); 2) измерения $\kappa_{ph}(t)$ для межзонного поглощения при повышенных световых потоках $\simeq 2 \cdot 10^{13}$ фотон/(с·см$^2$), обеспечивающих заметный фотоиндуцированный переброс электронов из $CuO_2$ в $CuO_x$; 3) измерения $\kappa(t)$ при слабых световых потоках, но с прерыванием облучения в интервале от $t_1$ до $t_2$. Некоторые измерения выполнялись с пленкой, нагретой до 450 K, а также с пленкой, охлажденной от этой температуры до 300 и 80 K.

Отметим, что максимальная доза облучения не превышала в наших экспериментах значений $\simeq 2 \cdot 10^{17}$ фотон/см$^2$; что существенно ниже порога $\simeq 10^{20}$ фотон/см$^2$, когда облучение вызывает прямую фотореорганизацию структуры цепочек, приводящую к контракции ячейки вдоль оси c [15].

На рис. 2–4 приведены результаты измерений временного хода поглощения в координатах $[\kappa(t) - \kappa_0]/l$ от $t$, где $\kappa(0)/l$ отвечает начальному моменту измерений при 80 K. Рисунки 2 и 3 показывают ход кривых $\kappa(t)$ и $\kappa_{ph}(t)$ для межзонного поглощения ($\hbar\omega = 2{,}64$ эВ), а на рис. 4 даны результаты измерений $\kappa(t)$ на частоте 4,1 эВ в максимуме оптического перехода $3d \to 4p$ иона $Cu^+$.

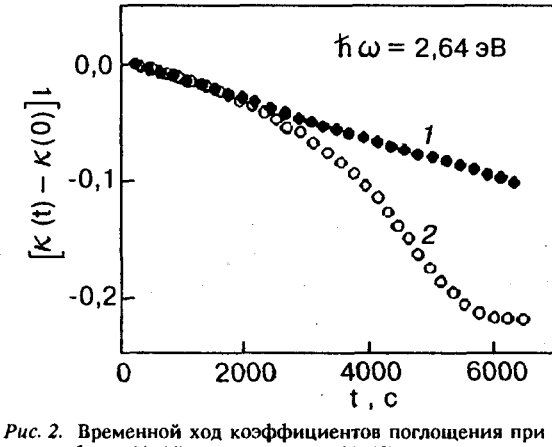


*Рис. 2.* Временной ход коэффициентов поглощения при 80 K для слабого $\kappa(t)$ (*1*) и сильного $\kappa_{ph}(t)$ (*2*) световых потоков на частоте 2,64 эВ.

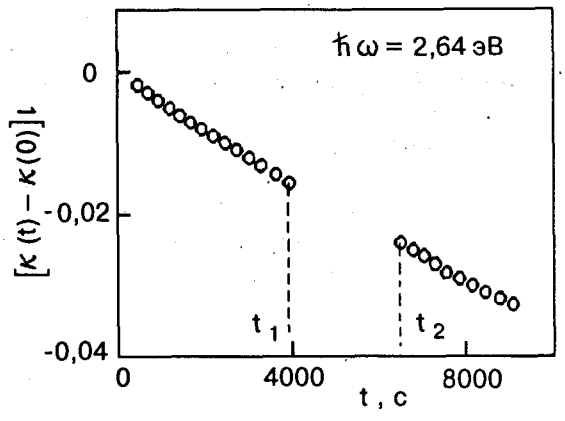


*Рис. 3.* Временной ход поглощения на частоте 2,64 эВ при 80 K в эксперименте с прерыванием светового потока на интервале времени от $t_1$ до $t_2$.

Рассмотрим сначала поведение межзонного поглощения на электронных переходах в плоскости $CuO_2$. Как видно из рис. 2 и 3, для слабых потоков $\simeq 10^{12}$ фотон/(с·см$^2$) (кривая *1*, рис. 2; рис. 3) наблюдается линейное уменьшение межзонного поглощения, т.е., используя $\Delta n \propto \Delta\kappa$, можно говорить о линейном уменьшении числа электронов $n$ в плоскости $CuO_2$. Характерные относительные изменения для этого режима $\Delta\kappa/\kappa_0 \simeq \Delta n/n_0$ (где $\kappa_0 l = 2{,}8$ при $t = 0$) составляли примерно 2% для времени $6\cdot10^3$ с, т.е. относительная скорость перетекания электронов $\gamma = (\Delta n/n)/t$ достигала значений $3\cdot10^{-6}$ с$^{-1}$. Скорость перетекания для нормальных электронов еще более возрастала, если перед первым охлаждением образец был наиболее близок к своему равновесному состоянию при 300 K. Многократное термоциклирование снижало скорость перетекания, т.е. в случае, когда в образце накапливалась низкотемпературная фаза. (Более правильно оценивать изменения $\Delta n$ по интегральному соотношению

$$\Delta n \sim \int_{\omega_1}^{\omega_2} \Delta\kappa(\omega)\,d\omega$$

для всей полосы частот межзонного поглощения. Однако нами было показано [*5*], что уменьшение поглощения происходит достаточно равномерно в этой полосе частот, что оправдывает использование соотношения $\Delta\kappa/\kappa_0 \simeq \Delta n/n_0$; для максимума полосы 2,6 эВ.)

Для фотоиндуцированного режима со световым потоком $\simeq 2\cdot10^{13}$ фотон/(с·см$^2$) (кривая *2*, рис. 2) временной ход $\kappa_{ph}(t)$, начиная с дозы $\simeq 10^{16}$ фотон/см$^2$ становится нелинейным и близким, как показывает анализ этой кривой [*5*], к квадратичному закону $[\kappa_{ph}(t) - \kappa_0]l \sim (-t^2)$. При $t \simeq 5\cdot10^3$ с кривая $\kappa_{ph}(t)$ резко выходит на насыщение, а значения $\gamma$ составляют при этом $\simeq 1{,}5\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$. Сообщаемая в работе [*16*] доза, при которой наблюдался сверхлинейный режим фотопроводимости пленки $YBa_2Cu_3O_{6,3}$ при ее низкотемпературном облучении квантами $\hbar\omega = 2{,}5$ эВ, составляла величину $\simeq 10^{15}$ фотон/см$^2$, близкую к пороговым значениям для нелинейной зависимости, полученной в наших экспериментах. Отметим, что величина порога зависела от начальной степени ортонеравновесности пленки относительно низкотемпературного состояния.

Эксперимент с прерыванием светового потока (рис. 3) демонстрирует, что при слабых потоках переброс фотовозбужденных электронов можно пренебречь, и линейный ход $\kappa(t)$ определяется уменьшением в плоскости $CuO_2$ числа нормальных электронов. Действительно, при существенном вкладе фотодопирования уровень поглощения при $t = t_2$ (конец прерывания) мог либо сохраниться на уровне, соответствующем началу прерывания при $t = t_1$ (полное замораживание процесса перетекания электронов), либо снизиться до начального значения для $t = 0$ (полная релаксация числа электронов за счет их обратного перетекания в $CuO_2$). Однако, как видно из рис. 3, линейная зависимость хорошо сохраняется на всем интервале времени измерения, в том числе и на интервале прерывания светового потока $(t_2 - t_1) = 2\,000$ с. Можно утверждать, что линейный режим определяется процессом перетекания нормальных электронов из вершины валентной зоны $CuO_2$, где в основном сосредоточены начальные состояния межзонного поглощения.

Отличительной особенностью поведения поглощения при низких температурах на переходе $3d \to 4p$ является отсутствие временных изменений коэффициента поглощения (рис. 4). Контрольные эксперименты с этой же пленкой, нагретой до 450 K и затем охлажденной до 300 K, показали, что в согласии с результатами других работ (см., например, [*7*]) в области комнатных температур наблюдаются изменения поглощения от времени на переходе $3d \to 4p$. В то же время при низких температурах в режиме линейного хода поглощения на межзонном переходе уровень поглощения ионов $Cu^+$ остается постоянным при 180 и 80 K, что демонстрирует рис. 4.

Таким образом, сравнение результатов для поведения $\kappa(t)$ на межзонном переходе и на переходе $3d \to 4p$ показывает, что при низких температурах

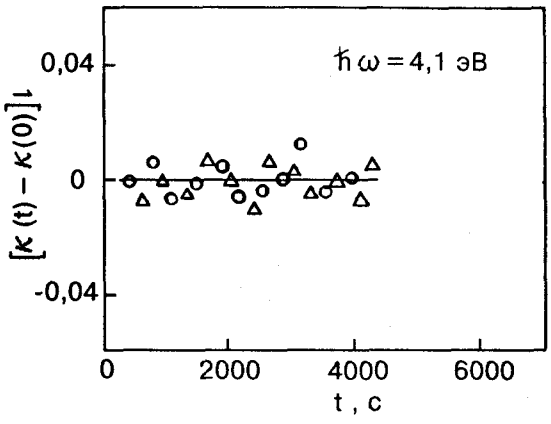


*Рис. 4.* Временной ход поглощения на частоте 4,1 эВ при температурах 180 K (○) и 80 K (△).

уменьшение числа электронов в плоскости $CuO_2$ не сопровождается конверсией ионов меди и, следовательно, они не являются уже эффективными электронными ловушками в цепочечной плоскости $CuO_x$.

Выделим теперь ряд моментов, важных для дальнейшего анализа полученных результатов с использованием флуктуонного канала перетекания. Приведенные данные демонстрируют значительные скорости перетекания при 80 K как для нормальных ($\gamma \simeq 3\cdot10^{-6}$ с$^{-1}$), так и для возбужденных электронов ($\simeq 1{,}5\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$). Эти значения можно сравнить с теми, которые получаются при 300 K в экспериментах с отжигом диэлектрических образцов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x \simeq 0{,}3$–$0{,}4$) после их быстрой закалки от высоких температур. Относительные изменения числа нормальных электронов за счет их перетекания в $CuO_x$ составляли в этих экспериментах $\Delta n/n \simeq 10\%$ для времени выдержки $6\cdot10^5$ с, т.е. скорость $\gamma = 1{,}5\cdot10^{-7}$ с$^{-1}$ [7]. Сравнение показывает, что несмотря на понижение температуры, процесс перетекания нормальных электронов не замедляется, а становится более эффективным. Понижение температуры также усиливает эффективность переброса фотовозбужденных электронов. Мы не наблюдали при 300 K заметных фотоиндуцированных изменений спектра поглощения при облучении образца теми же световыми дозами. Более того, в работе [5], выполненной на этой же пленке $YBa_2Cu_3O_{6,35}$, было показано, что увеличение температуры до 125 K приводит к резкому и полному сбросу фотоиндуцированных изменений (обратный переход электронов из цепочек в плоскость $CuO_2$). В экспериментах [3] по измерению фотопроводимости $YBa_2Cu_3O_{6,3}$ с дозами облучения $\simeq 10^{15}$ фотон/см$^2$ температура 125 K соответствовала границе металлизации пленки, причем, как уже указывалось, зависимость фотопроводимости от дозы облучения в режиме металлизации имеет при низких температурах сверхлинейный характер. По-видимому, нелинейный ход $\kappa_{ph}(t)$ отвечает в нашем случае при $T < 125$ K постепенной фотометаллизации пленки с резким выходом на насыщение, когда образуется бесконечный по объему пленки металлический кластер.

Следует сразу отметить, что наблюдаемые большие времена изменения $\kappa(t)$ не могут быть объяснены чисто электронными процессами и должны связываться с гораздо более медленными временами структурной реорганизации решетки. При $T \geq 300$ K эта структурная реорганизация в $YBa_2Cu_3O_{6,3}$ связывается с локальным упорядочением (разупорядочением) кислорода в базисной плоскости за счет термоактивированной диффузии кислорода. При 300 K в первоначально неравновесном образце диффузионный механизм увеличения длины цепочек обеспечивает появление глубоких электронных ловушек $Cu^{2+}$ с последующей их конверсией в $Cu^+$. Для $x \simeq 0{,}3$ характерные времена такой диффузионной реорганизации $\tau = s^2/4D = 5\cdot10^4$ с, где $s = 4$ Å — характерная диффузионная длина в ячейке YBCO, а коэффициент диффузии $D = 8\cdot10^{-21}$ см$^2$/с [8]. Активационная энергия для диффузии по данным самых различных экспериментов, в том числе по данным измерений времени релаксации решеточных свойств, близка к значению 1 эВ [17]. Легко оценить, что при низких температурах характерное время $\tau$ становится настолько большим, что процесс диффузионной реорганизации цепочек можно не учитывать. Закрытие при низких температурах термодиффузионного процесса реорганизации цепочек согласуется с результатами наблюдения постоянства числа ионов $Cu^+$ в плоскости $CuO_x$ при $T < 200$ K.

Таким образом, после охлаждения до 80 K первоначально равновесной при 300 K пленки $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с $x = 0{,}35$, несмотря на закрытие диффузионного канала образования электронных ловушек $Cu^{2+}$, происходит перетекание нормальных электронов в плоскость $CuO_x$ со скоростями, превышающими их значения при 300 K, и с временами релаксации, характерными для структурной реорганизации цепочек ($\sim 10^3$ с). Отсутствие при низких температурах постоянно действующего канала образования электронных ловушек $Cu^{2+}$ свидетельствует об открытии нового канала перетекания, не связанного с конверсией ионов меди. Низкотемпературный режим фотопереброса элек-

тронов из $CuO_2$ в $CuO_x$ имеет выраженное нелинейное поведение $n(t)$, что свидетельствует об электронно-стимулированном процессе перетекания, что было отмечено в работе [5]. Фотодопинг в нелинейном режиме приводит при $T < 125$ K к металлизации пленок, которая характеризуется низкими пороговыми дозами облучения $\sim 10^{15}$ фотон/см$^2$ и резкой стабилизацией этого процесса при образовании протяженного металлического кластера.

Эти данные при $T < 300$ K удается объяснить в рамках картины образования флуктуонов и фазонов, не требующей термоактивированного механизма создания электронных ловушек на ионах меди в плоскости $CuO_x$ и преодоления термобарьера для образования структуры с более высоким ортопорядком. Возможно также объяснить большие скорости перетекания нормальных электронов и процесс металлизации пленки при низкотемпературном фотодопинге малыми пороговыми дозами.

## 2. Описание флуктуационных состояний в цепочечной плоскости YBCO

В настоящем разделе рассмотрена упрощенная модель, позволяющая качественно описать процесс образования флуктуонов в базисной плоскости и получить простые и наглядные выражения для основных характеристик этих состояний.

Атомы кислорода в плоскости $CuO_x$ для значений $x$ в окрестности перехода диэлектрик—металл и при $T \le 300$ K расположены вдоль различного типа цепочек $\alpha_i$ (см., например, [18]), что соответствует орторомбическим фазам OI, OII, OIII рассматриваемой системы. Электроны, проникшие в базисную плоскость и участвующие в образовании флуктуонов, будем считать движущимися вдоль цепочек $\alpha_i$ так, что их поперечное движение квантуется с достаточно большими энергетическими расстояниями между дискретными уровнями. Если температура и другие характерные энергии меньше расстояния между основным уровнем, связанным с поперечным движением, и первым возбужденным, то задача о состоянии системы становится квазиодномерной и решается точно. Заметим, что учет возбужденных состояний практически не усложняет задачу и качественно не изменяет полученной ниже картины. Притягивающими центрами для создания флуктуонов являются, по-видимому, вакансии кислорода, поскольку компоненты цепочек из меди и кислорода, в которых медь находится в состоянии $Cu^+$, для движущихся вдоль цепочек электронов представляют собой потенциальный барьер. Будем считать также, что потенциал отдельной вакансии $U(r)$ мал, т.е. $|U_0| \ll h^2/(2ml_0^2)$, где $|U_0|$ — глубина потенциала; $m$ — эффективная масса электрона вдоль цепочки; $l_0$ — его радиус. Поэтому для образования локального электронного состояния с заметным энергетическим выигрышем необходима флуктуация, содержащая большое число вакансий, что позволяет описывать их распределение концентрацией $C(y)$, где $y$ — координата вдоль цепочки. Предположим также, что вакансии представляют собой идеальный решеточный газ с линейной плотностью энтропии:

$$\sigma(C) = 1/a_0 \left[-C \ln C - \left(1 - C\right) \ln \left(1 - C\right)\right], \quad (1)$$

где $a_0$ — расстояние между соседними узлами цепочки, а плотность энергии электрона в поле вакансий имеет вид

$$\widetilde{F}_{\text{int}}(C, \psi) = A\left(C(y) - C_0\right)|\psi(y)|^2, \quad (2)$$

где $\psi(y)$ — продольная часть волновой функции электрона; $A$ — феноменологическая константа; $C_0 = N_V/N$ — средняя безразмерная концентрация вакансий в цепочке с $N$ узлами. Таким образом, свободная энергия рассматриваемой системы с одним электроном имеет вид

$$F(\psi, C) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left|\frac{d\psi}{dy}\right|^2 dy + A \int_{-\infty}^{+\infty} \left(C(y) - C_0\right)|\psi|^2 dy + \frac{T}{a_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[C \ln C + \left(1 - C\right) \ln \left(1 - C\right)\right] dy. \quad (3)$$

Флуктуонное состояние является экстремалью функционала $F(C, \psi)$, т.е. определяется системой уравнений:

$$\begin{cases} \delta F/\delta C = 0 & (4а) \\ \delta F/\delta \psi = 0. & (4б) \end{cases}$$

Для выяснения деталей процесса релаксации системы к самосогласованному состоянию, обеспечивающему минимум свободной энергии, сначала следует решить уравнение (4б) при фиксированной конфигурации $C(y)$, а затем решать уравнение (4а). Поскольку нас будет интересовать конечное состояние—флуктуон, порядок решения уравнений произволен. Решение уравнения (4а) при фиксированном распределении электронной плотности $|\psi|^2$ имеет вид

$$C(y) = C_0 + \left[C_0 + (1 - C_0)\exp\left(\frac{Aa_0}{T}|\psi|^2\right)\right]^{-1}. \quad (5)$$

После подстановки (5) в (3) функционал $F\{\psi\}$ определяет основное состояние электрона в флуктуонной яме, а, следовательно, и конфигурацию вакансий

$$F\{\psi\} = \frac{\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{d\psi}{dy}\right|^2 dy - AC_0 -$$

$$-\frac{T}{a_0}\int_{-\infty}^{+\infty}\ln\left[1 - C_0 + C_0\exp\left(-\frac{Aa_0}{T}|\psi|^2\right)\right]dy. \quad (6)$$

Если величина $A$ достаточно мала, а температура высока (но не слишком, чтобы выполнялись принятые критерии), то экспоненту в (6) можно разложить до $|\psi|^4$, так что

$$F\{\psi\} = \frac{\hbar}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{d\psi}{dy}\right|^2 dy -$$

$$-\frac{1}{2}\frac{A^2a_0}{T}C_0(1 - C_0)\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi|^4 dy. \quad (7)$$

Уравнение для экстремали (7) хорошо известно из теории солитонов. Устойчивое решение этого уравнения имеет вид

$$\psi_0(y) = \frac{1}{(2r_0)^{1/2}}\,\mathrm{ch}^{-1}\left(\frac{y - y_0}{r_0}\right), \quad (8)$$

где $y_0$ — произвольная постоянная, определяющая центр флуктуона, а радиус флуктуона

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{4T}{C_0(1 - C_0)A^2a_0}. \quad (9)$$

Выигрыш энергии системы $\Delta F_{ef}$ в результате образования флуктуона ($f$) составит

$$\Delta F_{ef} \equiv F_f - F_e = -\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} =$$

$$= -\frac{mA^4a_0^2C_0^2(1 - C_0)^2}{8\hbar^2T^2}. \quad (10)$$

Таким образом, собственная энергия флуктуона $|\Delta F_{ef}|$ имеет характерную колоколообразную зависимость от линейной концентрации вакансий в цепочке и довольно резко растет с понижением температуры.

Однако формула (10) пригодна лишь в некотором интервале температур $(T_1, T_2)$. При $T > T_2$ в выражении для свободной энергии становятся существенными не учтенные нами слагаемые, связанные с электронной энтропией. Эти слагаемые стремятся с повышением температуры «расшатать» флуктуоны и, в конце концов, его разрушают. Для температур, меньших некоторой определенной $T_1^* < T_1$, т.е. при низких температурах, следует учесть прямое взаимодействие $V$ между соседними атомами кислорода, что может заметно повлиять на характер конфигурации атомов в цепочке и делает температурную зависимость $\Delta F_{ef}$ менее резкой, если энтропийное слагаемое в плотности свободной энергии сравнивается с величиной

$$\frac{V}{2a_0}\left[1 - C_0(y)\right]^2. \quad (11)$$

При дальнейшем понижении температуры упорядочение в цепочке целиком определяется (11) и флуктуонный эффект в значительной степени подавляется. Для температурного интервала $T \in (T_1^*, T_1)$ выражение (6) остается справедливым, но разложение экспоненты в ряд по $|\psi|^2$ уже некорректно и у $F\{\psi\}$ может появиться экстремаль, существенным образом отличная от (8) и с иной, чем в (10), зависимостью $|\Delta F_{ef}|$ от $r_0$. Состояние (8) при этом может сохраняться в качестве метастабильного, и общая ситуация будет напоминать рассмотренную в [19], когда сосуществуют два различных типа автолокализованных состояний, отличающиеся своими характеристиками.

В заключение этого раздела отметим, что одним из доказательств того, что флуктуонный канал эффективно работает при низких температурах и связан с распределением вакансий, является отмеченная выше независимость от времени числа ионов $Cu^+$ в процессе электронно-структурной релаксации пленки $YBa_2Cu_3O_{6,35}$. Для качественного сравнения полученных теоретических результатов с экспериментом это обстоятельство является важным.

### 3. Канал перераспределения зарядов, вызванный образованием флуктуонных состояний

Прежде чем рассмотреть экспериментальные данные первого раздела с точки зрения флуктуонного механизма перетекания, выделим основные моменты, характеризующие флуктуоны и фазоны в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

1. Самосогласованные электрон-структурные состояния флуктуонного типа образуются в вакансионной подсистеме базисной плоскости $CuO_x$ и не сопровождаются переходами $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$. Поэтому флуктуонный канал перетекания не требует создания локальных ловушек $Cu^{2+}$. Параметры флуктуона определяются концентрационным множителем $C_0(1 - C_0)$, зависящим от линейной концентрации кислорода в цепочках, которая отличается от средней концентрации кислорода $x$ в ячейке. Величина $C_0(1 - C_0)$ экстремальна, а следовательно, флуктуон наиболее устойчив при $C_0 = 0{,}5$ вблизи перехода диэлектрик—металл. Поскольку в решетке $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ существуют цепочки с разной концентрацией кислорода, могут образовываться флуктуоны с отличающимися параметрами. Каждой фазе, равновесной при данной температуре, будут отвечать свои флуктуоны с параметрами, заданными линейным распределением кислорода.

2. С понижением температуры энергия связи электрона во флуктуонной яме быстро растет $\sim T^{-2}$, т.е. флуктуоны становятся более устойчивыми. Для характерных значений энергии их стабилизации ($|\Delta F_{ef}| \cong 0{,}1$ эВ при $T = 100$ К) флуктуон не разрушается при низких температурах, а его размер $r_0$ может при этом достигать 10 Å и даже более. При повышении температуры флуктуонный канал перетекания заменяется каналом перетекания по механизму диффузионного ортоупорядочения кислорода.

3. Среднее расстояние между флуктуонами определяется в плоском случае их числом $N_f \sim n$, где $n$ — число электронов, перешедших в базисную плоскость. В случае малого числа флуктуонов (малые скорости перетекания) можно считать, что флуктуоны ведут себя независимо друг от друга. Когда среднее расстояние между флуктуонами становится порядка $r_0$, могут образовываться бифлуктуоны и флуктуонные кластеры. Как и в трехмерном случае [10], при повышенных $N_f$ энергетически выгодна локализация в одной флуктуонной яме нескольких (вплоть до десятков) электронов с одновременным увеличением размера флуктуона. При некоторой критической концентрации $N_f$ должен появиться бесконечный кластер.

Рассмотрим теперь полученные экспериментальные данные с учетом этих особенностей. Для наглядности будем в дальнейшем следить за флуктуонами (фазонами), имеющими при данной температуре оптимальные параметры $|\Delta F_{ef}|$ и $r_0$, отвечающие значениям линейной концентрации вблизи $C_0 = 0{,}5$. При достаточно быстром охлаждении образца начальное распределение цепочек по длинам замораживается и электроны из плоскости $CuO_2$ находят флуктуонные ямы с размерами близкими к оптимальным $r_0$. Быстрая стабилизация таких флуктуонов возможна даже на стадии охлаждения образца. Затем начинается медленная релаксация образовавшегося метастабильного состояния к равновесному при 80 К. Невысокая скорость преодоления барьера, отделяющего метастабильную и равновесную фазы, определяется при этом малой скоростью термодиффузии атомов. В то же время близость термодинамических потенциалов различных низкотемпературных фаз в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с $x \approx 0{,}4$ означает, что в процессе релаксации образца могут сравнительно легко образовываться (особенно вблизи центров напряжения в кристалле) оптимальные флуктуации равновесной фазы с более высоким параметром ортопорядка, на которых происходит локализация электронов с образованием фазонов. Рождение фазонов заметно облегчается при низкотемпературном фотодопинге, когда выделяющаяся при захвате возбужденного электрона энергия способствует конфигурационной перестройке, в результате чего увеличивается собственная энергия флуктуона, а его размер становится близким к $r_0$. Для этого режима можно говорить, что электрон локализуется на фотоиндуцированных флуктуациях. Известно, что фотоиндуцированные флуктуации играют заметную роль в процессах с участием флуктуонов и фазонов в классических фотосегнетоэлектриках [20].

При малых дозах облучения, когда взаимодействие между флуктуонами отсутствует, скорость перетекания будет постоянной. Такая ситуация проявляется в виде линейного хода изменения поглощения (см. рис. 2, 3). При повышенных дозах облучения, т.е. при увеличении числа флуктуонов, в системе образуются кластеры — сначала парные, а затем с большим количеством флуктуонов. При этом скорость образования флуктуонов целиком определяется поглощенной дозой облучения. В этом случае возникает квадратичная (затем более сложная) зависимость числа перетекающих электронов от времени, которая проявляется в эксперименте в виде квадратичной зависимости коэффициента поглощения (см. рис. 2). Эта ситуация соответствует типичной перколяционной картине. Вообще говоря, данное рассмотрение кинетики образования флуктуонов является неполным. Несомненно важной представляется возможность захвата электрона (электронов) уже образовавшимся флуктуоном, что должно еще более увеличить скорость перетекания и размеры флуктуонов. Поскольку образование структурной

флуктуации с более высоким, чем при комнатных температурах, параметром ортопорядка не требует полного преодоления термодиффузионного барьера и флуктуон быстро стабилизируется, то этот новый, низкотемпературный канал перетекания объясняет, по нашему мнению, заметно более высокие, чем при 300 К скорости перетекания нормальных электронов и более низкие пороги фотодопирования для достижения металлизации. Следует отметить, что на первом этапе захвата электрона возможна стабилизация даже флуктуации с неоптимальными параметрами (но близкими к ним), однако затем флуктуон может эволюционировать к своему равновесному элекронно-структурному состоянию за счет взаимодействия с фононами.

При некоторой критической дозе облучения должен начаться процесс взаимодействия флуктуонов между собой, приводящий к образованию бесконечного флуктуонного кластера. Укажем в этой связи, что в макроскопических системах такой кластер возникает при определенной критической концентрации центров и его рождение носит характер фазового перехода II рода [21]. Резкий выход на насыщение нелинейной зависимости $\kappa_{ph}(t)$ (см. рис. 2) при фотодопировании сравнительно небольшими дозами облучения $\simeq 10^{17}$ фотон/см$^2$ свидетельствует в пользу такого фазового перехода. Образование бесконечного кластера в базисной плоскости должно приводить к частичному сглаживанию случайного наведенного потенциала в плоскости $CuO_2$. В результате не соблюдаются условия на андерсоновскую локализацию носителей на уровне Ферми (уровень подвижности пересекает уровень Ферми) и происходит металлизация в купратной плоскости. Еще раз отметим в этой связи, что флуктуонный механизм фазовых превращений характеризуется очень малыми пороговыми дозами облучения в силу макроскопичности фазонов и эффективности их стабилизации вблизи фазовых переходов. Так, в сегнетоэлектриках, к которым по некоторым параметрам близки ВТСП материалы, доза облучения $\simeq 10^{15}$ фотон/см$^2$ вызывает фотоиндуцированный сдвиг температуры Кюри, фотогистерезисные явления и ряд других весьма заметных фотоиндуцированных явлений [20]. Для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ вблизи перехода диэлектрик—металл металлизация малыми дозами облучения $10^{15}$–$10^{16}$ фотон/см$^2$ начинается, как уже отмечалось выше, в области температур $T \leq 125$ К. По мере отхода за счет допирования от фазового перехода диэлектрик—металл в стабильную металлическую область, где образование флуктуонов затрудняется, эффективность фотопроцессов с их участием должна снижаться. По-видимому, этим обстоятельством можно объяснить наблюдаемое в [22] снижение при $T < 200$ К квантовой эффективности выхода долгоживущей фотопроводимости в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с ростом кислородного индекса. Зависимость выхода фотопроводимости от кислородного индекса должна иметь при низких температурах колоколообразную форму, определяемую множителем $C_0(1 - C_0)$, входящим в главные параметры флуктуонных состояний. Однако из-за размытости этой зависимости влияние флуктуонов на процессы перетекания и фотопроводимости, на скорости ортоупорядочения при низких температурах должно прослеживаться и в металлической фазе при умеренных уровнях допирования.

## Заключение

Подведем некоторые итоги изложенных выше результатов. Прежде всего, еще раз отметим, что оксидные купраты типа YBCO являются наиболее подходящими для реализации флуктуонов и фазонов в силу совокупности следующих моментов: наличия квазиодномерных лабильных структур; богатого фононного спектра сегнетоэлекрического типа, причем из-за сильного электрон-фононного взаимодействия поляронный эффект должен приводить к углублению флуктуонной ямы; наличия источника электронов в виде купратной плоскости. Поскольку собственная энергия флуктуона существенно меньше, чем энергия связи электрона в электронных ловушках на ионах меди, флуктуонные состояния должны давать вклад в температурную зависимость различных параметров системы, связанных с числом дырочных носителей. Можно утверждать, что флуктуоны при низких температурах приводят к открытию нового канала перераспределения электронов между активной плоскостью $CuO_2$ и цепочкой $CuO_x$ и, регулируя тем самым число носителей, должны влиять на температуру сверхпроводящего перехода. Не менее важным представляется роль фазонов в процессах фазового разделения в ВТСП материалах при изменении кислородного индекса, температуры, внешних параметров. Эта проблема тем более важна, поскольку критические параметры ВТСП материалов во многом зависят от фазового равновесия в системе. Несомненно, что флуктуоны должны определять при низких температурах скорость релаксации материалов типа YBCO к новому электронно-структурному состоянию по механизму стабилизации флуктуаций с более высоким параметром ортопорядка, отвечающим низким температурам.

Можно предложить ряд специальных экспериментов, способных дать информацию о микроскопических параметрах флуктуонов и фазонов. Так, подсветка образцов ИК светом определенной энергии должна приводить к разрушению флуктуона,

что позволит определить энергию его стабилизации; возможно наблюдать дискретный спектр ИК поглощения электрона и даже нескольких электронов внутри одной флуктуонной ямы. Из экспериментов по исследованию фотогистерезисного эффекта и его оптического гашения также можно получить информацию о критериях образования и разрушения флуктуонов и фазонов.


1. *Высокотемпературные сверхпроводники*, Д. Нелсон, М. Уиттинхен, Т. Джордж (ред.), Мир, Москва (1988).
2. K. Widder, A. Zibold, H. Merz, H. P. Gezerich, A. Erb, and G. Muller-Vogt, *Physica* **C232**, 82 (1994).
3. G. Yu, C. H. Lee, D. Mihailovic, A. J. Heeger, C. Fincher, N. Herron, and E. M. McCarrón, *Phys. Rev.* **B48**, 7545 (1993).
4. V. I. Kudinov, I. L. Chaplygin, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, E. Landeranta, and C. Ayache, *Phys. Rev.* **B47**, 9017 (1993).
5. И. Я. Фуголь, В. Н. Самоваров, М. Ю. Либин, *ФНТ* **21**, 523 (1995).
6. G. Nieva, E. Osquiguil, J. Guimpel, M. Maenhont, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, M. Maple, and I. K. Schuller, *Phys. Rev.* **B46**, 14249 (1992).
7. J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold, K. Widder, and H. P. Geserich, *Phys. Rev.* **B48**, 9684 (1993).
8. H. Shaked, J. D. Jorgensen, B. A. Hunter, R. L. Hittermen, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, *Phys. Rev.* **B51**, 547 (1995).
9. И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, *ЖЭТФ* **57**, 2209 (1969).
10. М. А. Кривоглаз, *УФН* **111**, 617 (1973).
11. G. Uimin, *Phys. Rev.* **B50**, 9531 (1994).
12. A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky, N. F. Mott, and E. K. H. Salje, *Physica* **C215**, 359 (1993).
13. J. M. Leng and J. M. Ginder, *Phys. Rev.* **B43**, 10582 (1991).
14. I. Fugol, V. Samovarov, A. Ratner, V. Zhuravlev, G. Saemann-Ischenko, M. Lippert, and B. Holzapfel, *Physica* **C216**, 391 (1993).
15. K. Kawamoto and I. Hirabayashi, *Phys. Rev.* **B49**, 3655 (1994).
16. G. Yu, A. J. Heeger, G. Stucky, N. Herron, and E. M. McCarron, *Solid State Commun.* **72**, 345 (1989).
17. J. L. Routbort and S. J. Rothman, *J. Appl. Phys.* **76**, 5615 (1994).
18. V. M. Matic, *Physica* **C230**, 61 (1994).
19. Л. С. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 593 (1973).
20. В. М. Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики*, Наука, Москва (1979).
21. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, Москва (1979).
22. S. L. Budko, H. H. Feng, M. F. Davis, I. C. Wolfe, and P. H. Hor, *Phys. Rev.* **B48**, 16707 (1993).


## Fluctuons and phasons as states in $YBa_2Cu_3O_{6,35}$

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

The possibility of existence of selfconsistent electronic-structure states — fluctuons and phasons in YBCO cuprates has been substantiated experimentally and theoretically. The role is discussed which fluctuons and phasons play in the processes of normal and photoexcited electrons redistribution between the active and basal planes of YBCO near the dielectric-metal transition as well as in the photometallization.