

RBa₂Cu₃O_{7-δ} (R=Y, Pr) 薄膜 中非平衡载流子的超快弛豫动力学*

皮飞鹏 林位株 曾文生 莫 党

(中山大学物理系, 广东, 广州, 510275)

摘要 通过拟合 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (δ=0.1, 0.4, 0.8) 和 PrBa₂Cu₃O₇ 外延膜的室温飞秒瞬态反射谱, 研究了其非平衡载流子的超快弛豫动力学, 计算了电声耦合常数 λ. 发现随着氧含量的降低及用 Pr 替代 Y, Cu-O 面上载流子浓度降低, 非平衡载流子的弛豫时间增加而电声耦合常数明显减小. 这表明电声耦合与载流子浓度的依赖关系, 电声相互作用可能是一种实空间局域相互作用.

关键词 高温超导电性, 非平衡载流子, 超快弛豫动力学, 电声相互作用.

引言

研究高温氧化物超导体飞秒瞬态光谱对于了解其非平衡载流子的超快弛豫机制、电声相互作用性质具有重要的意义, 并可能对阐明高温超导的机理有帮助. 已经证实, 室温下高 T_c 超导体中受激载流子的超快弛豫过程是由电声耦合控制的^[1~3], 在 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 中, 氧含量对费密面在 O_F 带内的位置及电声耦合常数 λ 都有影响^[3]. 详细了解这些材料中非平衡载流子的超快弛豫动力学及其与载流子浓度、元素替代的关系无疑具有重要的意义.

本文利用超导体中非平衡能量平衡模型, 通过拟合 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (δ=0.1, 0.4, 0.8) 和 PrBa₂Cu₃O₇ 外延膜的室温飞秒瞬态反射谱^[4,5], 分析了非平衡载流子的超快弛豫动力学及与氧含量或元素替代的关系, 计算了电声耦合常数 λ, 发现随着载流子浓度和超导温度的降低, λ 明显减小, 即电声耦合强度随载流子浓度降低而变弱. 最后根据实验结果讨论了电子和声子的局域相互作用.

1 超导体中非平衡能量平衡模型

当用飞秒激光脉冲激发样品时, 将在电子气体和晶格两个子系统之间建立一个非平衡的温度差, 两个子系统分别处于准平衡态, 随后电声碰撞将导致电子吸收的多余能量在两个子系统之间达到平衡, 这个加热和冷却的过程(即非平衡能量的平衡过程)应该用两个相互耦合的温度系统的非线性微分方程来模拟, 即

* 国家自然科学基金资助项目

本文 1995 年 3 月 6 日收到, 修改稿 1995 年 4 月 25 日收到

$$\gamma T_e \frac{dT_e}{dt} = K \nabla^2 T_e - G(T_e - T_L) + P_a(r, t), \quad (1)$$

$$C_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L). \quad (2)$$

其中 $T_e(r, t)$ 和 $T_L(r, t)$ 分别为电子温度和晶格温度, γ 为电子比热线性系数, C_L 为晶格比热, $P_a(r, t)$ 为样品吸收的激发能量密度, 等于 $(1-R)\alpha I \exp(-\alpha r) f(t)$, R 为反射率, α 为吸收系数, I 为激光能量, $f(t)$ 为脉冲线型, $K \nabla^2 T_e$ 为热传导项. 电子温度与晶格温度通过系数 G 相耦合.

结合 Allen^[6]的非平衡电子温度的弛豫速度公式, G 与电声耦合常数 λ 有如下关系:

$$G = \frac{3\hbar\gamma}{\pi k_B} \lambda \langle \omega \rangle^2, \quad (3)$$

其中 $\langle \omega^2 \rangle$ 是 McMillan 定义的声子谱的二阶角动量. 这样, 对于给定的激光脉冲能量, 结合已发表的物理性质数据, 电子温度和晶格温度的弛豫过程可以通过解微分方程(1)和(2)得到, 但是 G 或 λ 是待定的参数, 必须通过拟合实验曲线得到.

在飞秒泵浦探测实验中, 泵浦脉冲首先加热载流子, 引起的瞬态响应通过延迟的探测脉冲测量, 信号是经样品反射或透射的探测束光强随延迟时间的变化 $\Delta R(t)$ 或 $\Delta T(t)$. 在线性响应的条件下, 瞬态反射 $\Delta R(t)$ 与 $\Delta T_e(t)$ 和 $\Delta T_L(t)$ 有如下关系:

$$\Delta R(t) = a \Delta T_e(t) + b \Delta T_L(t), \quad (4)$$

其中常数 a 和 b 描述了电子加热和晶格加热对反射率的影响程度. 这样, 我们已经在实验数据和理论模型之间建立了联系, 通过拟合实验曲线, 即可得到电子温度和晶格温度弛豫动力学过程, 并计算电声耦合常数 λ .

2 实验结果与数值拟合

实验采用飞秒泵浦探测技术^[4], 飞秒脉冲的脉宽为 150fs、中心波长 630nm (光子能量 1.98eV), 重复速率 100MHz, 泵浦激光功率 25mW, 聚焦直径 20 μ m, 测量探测束的瞬态反射信号 $\Delta R(t)$. 实验样品是外延生长于 (100)SrTiO₃ 衬底上的厚度小于 200nm 的 YBa₂Cu₃O_{6.9} 和 PrBa₂Cu₃O₇ 薄膜, C 轴垂直于膜面, 前者的超导温度 T_c 为 89K. 通过不同程度的真空退火得到 δ 分别为 0.4 和 0.8 的样品.

室温下各薄膜样品的瞬态反射信号作为延迟时间的函数 $\Delta R(t)$ 示于图 1, 信号经过振幅归一化. 图中正信号对应于 YBa₂Cu₃O_{7- δ} ($\delta=0.1$) 样品, 而经退氧处理的 YBa₂Cu₃O_{7- δ} ($\delta=0.4, 0.8$) 样品及 PrBa₂Cu₃O₇ 样品得到了负的瞬态反射信号.

我们知道, 在 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 体系中从 Cu-O 链上退氧的结果是降低 Cu-O 面上载流子空穴的浓度, 而 Pr 是唯一的在单相 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 样品中替代 Y 后完全失去超导性而不改变其晶格结构的稀土元素, 这种替代将引起空穴从 Cu-O 面向 Y 位转移, 降低 Cu-O 面上的载流子浓度. 瞬态反射信号的符号变化反映了随着从 YBa₂Cu₃O_{7- δ} ($\delta=0.1$) 中去氧或由 Pr 替代

Y, 降低 Cu-O 面的空穴浓度, Cu-O 面上 O_p 带内空穴费密面向 $\text{Cu}d^9/d^{10}$ 带方向移动^[8].

在图 1 中, 我们看到, 随着氧含量的降低及由 Pr 替代 Y, $\Delta R(t)$ 的弛豫时间明显增加, 由 $\delta=0.1$ 时的小于 100fs 增加到大于 1ps, 这说明 Cu-O 面上载流子浓度越低, $\Delta R(t)$ 的弛豫时间越长.

通过对式(1)、(2)数值求解, 我们拟合了实验曲线. 由于激光聚焦尺寸相对于光学穿透深度(约为 70nm)足够大, 沿深度方向的热扩散相对于横向的热扩散占主导地位, 因此考虑一维热流模型. 同时样品比较薄, 为简单起见, 不考虑热扩散项, 计算表面的电子温度和晶格温度. 晶格比热取 $3R$ 的 90%^[7], 反射率和吸收系数根据椭偏谱的结果^[8]计算得到, Debye 温度 Θ_D 和电子比热线性系数 γ 是从文献[7]引用的数据进行平均得到的. 表 1 是拟合结果, $\Delta R(t)$ 的理论曲线示于图 1(点划线), 在实验误差范围内, 理论曲线与实验曲线符合得相当好.

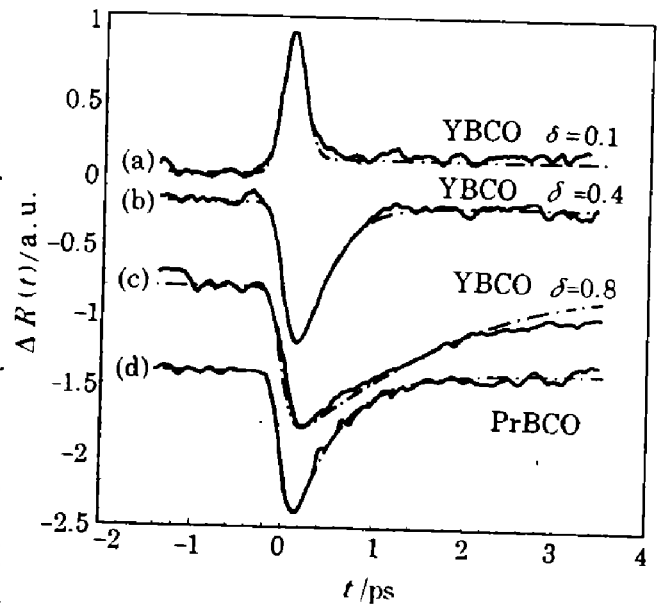


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.1, 0.4, 0.8$) 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 外延膜的瞬态反射信号随延迟时间的变化 $\Delta R(t)$, 点划线是数值拟合得到的理论曲线

Fig. 1 The transient reflectivity signal $\Delta R(t)$ versus delay time for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.1, 0.4, 0.8$) and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ epitaxial films, the dotted-dashed lines are theoretical curves fitted numerically.

表 1 理论拟合结果

Table 1 Results of theoretical simulation

样品	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
$T_c(\text{K})$	89	50	<10	不超导
$T_{\text{emax}}(\text{K})$	610	814	1000	322.5
$G(\text{WK}^{-1}\text{m}^{-3})$	2.45×10^{17}	5.6×10^{16}	1.76×10^{16}	1.22×10^{18}
$\lambda(\omega)^2(\text{meV}^2)$	340	52.5	22.7	31.3
λ	0.647	0.159	0.049	0.065

3 受激载流子的超快弛豫过程与电声耦合常数

根据对实验曲线的拟合, 我们模拟了各样品中电子温度和晶格温度的弛豫动力学过程(见图 2), 可以看到, 晶格温度的变化在 10K 以下, 电子温度的变化峰值对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.1, 0.4, 0.8$) 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品分别为 310、514、700 和 22.5K, 后者的电子比热系数比其它样品大得多是其电子温度峰值较小的原因. 电子温度的弛豫时间随 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中氧含量的降低明显延长, 与实验结果吻合. 电子温度和晶格温度在几个 ps 之后达到平衡, 随后是热传导引起的较缓慢弛豫到室温的过程, 大约 10ns 之后, 下一个泵浦脉冲将会到达, 又会重复上述的动力学过程.

由系数 G , 我们计算了电声耦合常数 λ 取 $\langle \omega \rangle^2 = \omega_D^2/2$, 其中 ω_D 为 Debye 频率. λ 值的

误差主要来源于引用的物理参数和实验误差,而已发表的高 T_c 超导体的物理参数相当分散^[7],我们将文献中的实验结果取平均得到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.1$) 的 γ 值为 $43.1\text{m}^{-3}\text{K}^{-2}$. $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的飞秒瞬态谱还鲜见报道,其电声耦合常数 λ 是首次报道,虽然其 G 值较大,但是其电声耦合常数 λ 的值是很小的.

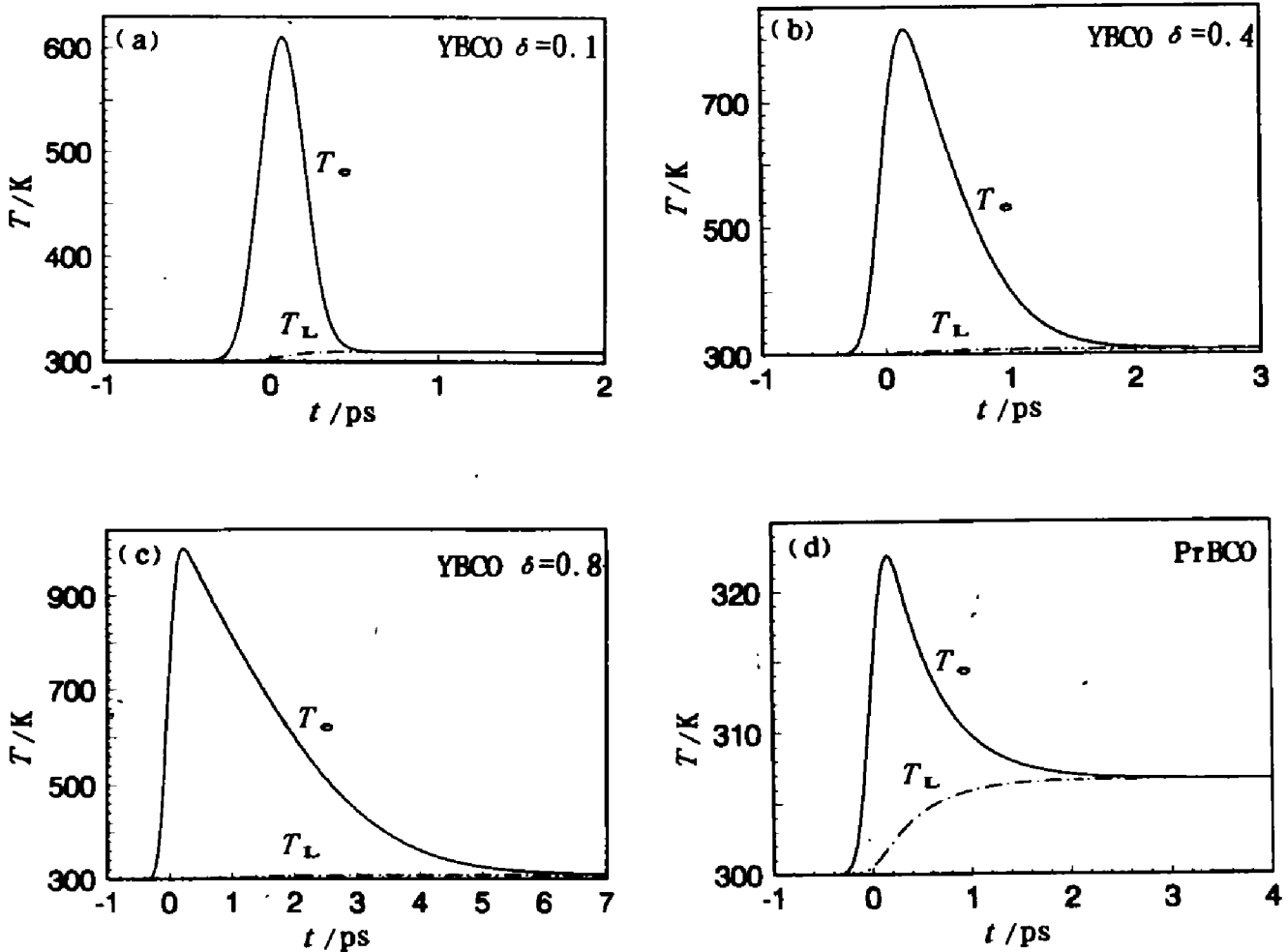


图 2 根据拟合实验曲线得到的各样品的表面电子温度和晶格温度的弛豫过程

Fig. 2 The relaxation processes of surface electron temperature and lattice temperature in different samples, obtained from the fitting curves

4 讨论

我们得到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的电声耦合常数 λ 与氧含量 $\text{O}_{7-\delta}$ 和霍尔载流子浓度^[8] 的关系如图 3. 显然,氧含量(相应的载流子浓度)、超导电性、非平衡载流子的弛豫时间和电声耦合常数有明显的对应关系,氧含量越低,超导温度越低,非平衡载流子弛豫时间越长,电声耦合常数越小. 当然,氧缺位的增加会改变晶格结构和晶格振动的性质,电声耦合强度的变化应该也受声子模变化的影响,但是 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 具有与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.1$) 相同的晶格结构和相似的晶格振动,而其电声耦合常数却接近 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.8$). 注意到其载流子浓度与后者一样低,应该认为较弱的电声耦合主要是由其较低的载流子浓度决定的,这是电声耦合常数与载流子浓度依赖关系的重要证据. 总之,我们认为 R123 系超导氧化物的电声耦

合强度变化主要与载流子浓度的变化有关.

我们用载流子与晶格振动(声子)的局域耦合模型来解释电声耦合强度与载流子浓度的依赖关系. 我们设想 Cu-O 面上的载流子与其附近的晶格振动耦合, 形成一种实空间的局域相互作用, 这种耦合降低了光学声子的光学活性, 也使载流子的有效质量增加. 通过退氧降低 Cu-O 面上载流子浓度, 将减少总的局域耦合数量, Cu-O 平面上声子的光学活性增加, 总的电声耦合强度将下降.

Kamaras 等^[9]用带电声子模型(载流子与 Ag 声子的耦合)拟合中红外光电导实验, 得到电声耦合函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 在 150cm^{-1} 和 440cm^{-1} 声子模处有两个极大值, 这两个声子模对应的电声耦合常数分别为 0.3 和 0.6. 我们推测: 在飞秒瞬态测量中得到的电声耦合常数主要来源于 Ag 模(特别是 150cm^{-1} 和 440cm^{-1} 两支)的贡献, 这两支声子模分别对应于 Cu-O 面上 Cu 原子和 O 原子的 C 轴方向的振动. 我们设想这两支声子模与实空间晶格附近的载流子即 Cu-O 面上的载流子形成局域耦合作用, 当 Cu-O 面上的载流子浓度下降时, 这种耦合将减弱, 总的电声耦合将下降, 而声子模活性增加, 这可能是在退氧样品中易观察到 Ag 模(特别是 150cm^{-1})相干振荡^[10]以及 Cu-O 面声子模的活性增加^[11]的原因. 从本文的结果可以认为, 载流子的局域化在电声相互作用中扮演重要角色.

5 结论

我们研究了 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$) 外延膜的室温飞秒瞬态反射谱, 将超导薄膜分为电子和声子两个相互耦合的子系统, 用非平衡能量平衡模型拟合实验曲线, 得到超导薄膜在受到飞秒激光脉冲照射后电子温度和晶格温度的弛豫动力学过程为: 电子首先很快被加热到远高于晶格的温度, 然后通过 100fs 到几个 ps 之后弛豫到与晶格的平衡, 而电子温度及瞬态反射 $\Delta R(t)$ 的弛豫时间是由电声耦合常数 λ 决定的. 我们计算了各样品的电声耦合常数, 证实电声耦合常数与载流子浓度存在显著的依赖关系, 载流子浓度愈低, 电声耦合常数愈小, 这表明了在高温氧化物超导体中载流子的局域化行为. 结合 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$) 中晶格振动的性质, 我们指出了 Cu-O 面上载流子与晶格振动的实空间局域耦合的可能性.

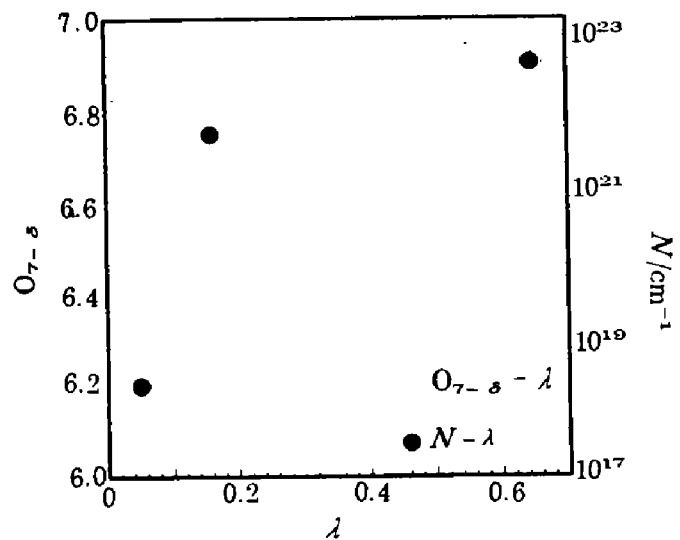


图3 电声耦合常数 λ 与氧含量和霍尔载流子浓度的关系

Fig. 3 The e-ph coupling constant λ versus the oxygen content and Hall carriers concentration

参考文献

- 1 Brorson S D, *et al. Solid State Commun.*, 1990, **74**:1305
- 2 Chwalek J M, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1696
- 3 Albrecht W, *et al. Appl. Phys.*, 1993, **A56**:1696
- 4 皮飞鹏, 等. *中山大学学报(自然科学版)*, 1994, **33**(2):63
- 5 皮飞鹏, 等. *科学通报*, 1995, **40**(1):30
- 6 Allen P B. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**:1460
- 7 Junod A. *In: Physics Properties of High Temperature Superconductor I*, ed. by Ginsberg D M, Singapore: World Scientific, 1990:13
- 8 Nomerovannaya L V, *et al. Thin Solid Films*, 1993, **234**:531
- 9 Kamaras K, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64**:84
- 10 皮飞鹏, 等. *激光与光电子学进展*, 1995, (7):221
- 11 曾文生, 等. *中国科学*, 1993, **23**:153

ULTRAFAST RELAXATION DYNAMICS OF NONEQUILIBRIUM CARRIERS IN $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$) FILM*

Pi Feipeng Lin Weizhu Zeng Wensheng Mo Dang

(*Department of Physics, Zhongshan (Sun Yatsen) University, Guangzhou, Guangdong 510275, China*)

Abstract The ultrafast relaxation dynamics of laser-excited nonequilibrium carriers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.1, 0.4, 0.8$) and in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ epitaxial films was studied with the nonequilibrium energy balance model. The electron-phonon coupling constant λ was deduced by simulating the femtosecond transient reflection signal. It was found that, with reduction of oxygen and substitution of Pr for Y, the relaxation time of nonequilibrium carriers increases and the e-ph coupling constant decreases obviously. This reveals that the e-ph interaction decreases with decreasing carrier concentration, and that the e-ph coupling may be the local interaction in real space.

Key words high T_c superconductivity, nonequilibrium carriers, ultrafast relaxation dynamics, electron-phonon interaction.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China