

# Спектры люминесценции и кристаллическая структура высокотемпературных сверхпроводников

© Т.В. Сухарева, В.В. Еременко

Физико-технический институт низких температур Академии наук Украины,  
310164 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 3 февраля 1997 г.)

Получены спектры люминесценции высокотемпературных сверхпроводников  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$  и сопутствующих фаз  $\text{BaCuO}_{2\pm\gamma}$  и  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  в видимой области спектра. Установлено присутствие полосы люминесценции с энергией  $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$  в спектрах всех исследованных соединений. На основании сравнительного анализа кристаллических структур и спектров люминесценции и представлений о присутствии в спектрах полос, сопровождающихся фотоиндуцированной диффузией слабо связанного кислорода и фотоиндуцированным переносом заряда в плоскостях  $\text{CuO}_2$ , обсуждается природа наблюдаемых полос люминесценции.

Исследования люминесценции высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) начаты в 1986 г. сразу же после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости. Объектами исследований в широкой области спектра служили ВТСП на основе лантана, иттрия, висмута, таллия и других в виде керамик, тонких пленок и монокристаллов. Общая направленность исследований по люминесценции ВТСП — получение информации об электронной структуре этого класса веществ, процессах переноса энергии и заряда, спектре возбужденных энергетических состояний и т.п. Отсюда очевидна необходимость обеспечения возможности четко дифференцировать спектральные эффекты, обусловленные собственной люминесценцией ВТСП и люминесценцией иной природы, связанной с примесными атомами, посторонними фазами, дефектами и т.д. Очевидно, что без создания такого рода "базы" полученная экспериментально информация о спектрах свечения ВТСП не может быть надежно интерпретирована.

Сразу же отметим, что полученные экспериментальные результаты, а тем более их интерпретация крайне противоречивы. ВТСП являются сложными объектами для исследований в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра: квантовый выход люминесценции очень мал; ВТСП-керамики практически непрозрачны для видимого света, и в свечении участвует тончайший приповерхностный слой материала; не исключено наличие эффектов нестабильности кристаллических решеток в условиях интенсивного светового воздействия и т.п. [1].

За десять лет исследований проблемы люминесценции ВТСП сформировался ряд порой взаимоисключающих точек зрения на происхождение люминесценции ВТСП: 1) эффекты послесвечения ВТСП обусловлены исключительно наличием поверхностных газовых пленок (см., например, [2]); 2) за люминесценцию ВТСП ответственны отдельные примесные атомы или ионы (в частности Zn, Cr, Mn и т.п.), входящие в решетки ВТСП [3] или присутствующие в составе микровключений оксидных фаз [4]; 3) наблюдаемые спектры послесвечения ВТСП обусловлены только электронными переходами ионов или ионных комплексов в решетках ВТСП, перешедших

в возбужденное состояние под действием светового или иного воздействия [5,6]; 4) за свечение ответственны дефекты кристаллической решетки — главным образом кислородные вакансии [7,8]; 5) наблюдаемые спектры люминесценции являются суперпозицией спектров собственного, "дефектного" и примесного свечения [9].

Наиболее привлекательной в смысле возможности интерпретации спектров люминесценции (СЛ) ВТСП, безусловно, является концепция, сводящаяся к объяснению эффекта послесвечения ВТСП в видимой области спектра только электронными переходами ионов или ионных комплексов в решетках ВТСП. Ранее [1] нами было показано, что при оптимизации условий возбуждения СЛ (т.е. при применении для возбуждения спектров потоков квантов предельно низкой энергии и интенсивности), использовании в качестве объектов исследования практически однофазных высокотемпературных сверхпроводников, не содержащих к тому же посторонних примесей, тщательной подготовке облучаемых поверхностей и т.п. возможно получение СЛ, происхождение которых не связано с загрязнениями поверхности, присутствием сопутствующих фаз и т.п. эффектами.

В связи с изложенным выше целями настоящей работы являются экспериментальное изучение люминесценции высокотемпературных сверхпроводников с различными кристаллическими решетками, установление характера влияния кристаллической структуры на СЛ и установление на этой основе природы центров свечения ВТСП.

## 1. Методика эксперимента и объекты исследования

Для возбуждения спектров люминесценции ВТСП использовалась ртутная лампа стационарного горения ДРШ-500 (максимальная интенсивность падающего на образец излучения  $\sim 10^{16} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  при  $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$ ). В зависимости от применяемых светофильтров длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{excit}}$  составляла 366, 436 и 549 nm (как правило, использовалась  $\lambda_{\text{excit}} = 366 \text{ nm}$  [10]). СЛ снимались при комнатной температуре.

**Таблица 1.** Параметры спектров люминесценции ВТСП и сопутствующих фаз: положение  $\lambda_{lum}$  (nm), ширина  $\Delta\lambda_{lum}$  (nm) и относительная интенсивность ( $I_{lum} = I_{band}/I \sim 2.4$  eV) полос люминесценции

Материал	$E_{lum} \sim 2.8$ eV			$E_{lum} \sim 2.4$ eV		$E_{lum} \sim 2.1$ eV		
	$\lambda_{lum}$	$\Delta\lambda_{lum}$	$I_{lum}$	$\lambda_{lum}$	$\Delta\lambda_{lum}$	$\lambda_{lum}$	$\Delta\lambda_{lum}$	$I_{lum}$
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>		–		547 ± 1	169 ± 2		–	
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,9</sub>	437 ± 2	37 ± 4	0.3 ± 0.1	517 ± 5	102 ± 11		–	
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	434 ± 2	62 ± 4	0.3 ± 0.1	527 ± 2	70 ± 7	589 ± 14	109 ± 12	1.6 ± 0.3
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	440 ± 2	46 ± 4	0.2 ± 0.1	516 ± 1	85 ± 26		–	
BaCuO <sub>2</sub>	449 ± 3	43 ± 9	0.2 ± 0.1	526 ± 3	63 ± 12	582 ± 24	100 ± 27	1.7 ± 0.6
Y <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		–		545 ± 1	103 ± 3		–	

Для регистрации СЛ в спектральном диапазоне  $380 \leq \lambda \leq 750$  nm использовался сканирующий шестидесятисантиметровый монохроматор МДР-3 с разрешением по длине волны  $\sim 2$  nm. В качестве приемника света применялся охлаждаемый фотоумножитель с мультищепочным фотокатодом типа ФЭУ-79. Регистрация проводилась в токовом режиме или по схеме счета фотонов, позволяющей получить на выходе схемы на несколько порядков большее отношение сигнал/шум, чем при измерениях среднего тока.

Сбор данных и управление монохроматором в режиме многократного сканирования осуществлялись при помощи персонального компьютера IBM PC/XT, снабженного набором оригинальных сервисных программ. Данный набор позволял решать ряд задач первичной обработки информации: вычитание фона, перевод числа шагов счетчика в единицы длины волны (nm) или энергии (eV), усреднение результатов нескольких измерений СЛ, нормирование полученных значений интенсивности линий спектров на единицу ( $I/I_{max}$ ) и т.п.

Наиболее серьезную проблему при обработке результатов измерения СЛ представляет их разделение, т.е. достаточно объективное установление числа полос в спектрах и их параметров. Сложность задачи усугубляется тем обстоятельством, что полосы в СЛ ВТСП весьма размыты, а диапазон разброса интенсивностей достаточно велик. В связи с этим при выполнении настоящей работы впервые, по-видимому, в практике исследования люминесценции ВТСП были широко использованы современные эффективные компьютерные методы анализа спектров, позволяющие даже при отсутствии "полного" спектра (спектральные полосы и часть фона) при помощи стандартного статистического метода проверки гипотез по критерию  $\chi^2$  [11] достаточно надежно установить число полос в спектре, выделить фон, аппроксимировать форму спектральной полосы функциями Гаусса, Лоренца и др., определить положение, ширину и интенсивность полос в СЛ и погрешности всех измеряемых величин.

Объектами исследования служили монокристаллы La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8 $\pm\delta$</sub> , ВТСП-керамики YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8 $\pm\delta$</sub> , а также купраты BaCuO<sub>2 $\pm\gamma$</sub>  и Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 2. Результаты исследования

На рис. 1–4 представлены типичные СЛ от ювенильных поверхностей монокристаллов La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,9</sub>, ( $T_c \sim 92$  K), Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8 $\pm\delta$</sub>  ( $T_c \sim 89$  K) и от скола ВТСП-керамики YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8 $\pm\delta$</sub>  ( $T_c \sim 80$  K); на рис. 5 и 6 представлены СЛ сопутствующих фаз BaCuO<sub>2 $\pm\delta$</sub>  и Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Отметим, что СЛ ВТСП-керамик YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  и Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8 $\pm\delta$</sub>  при надлежащей подготовке поверхности практически совпадают со спектрами, полученными от соответствующих монокристаллов.

Результаты разделения СЛ представлены в табл. 1 (при лоренцевой форме полос расхождение между экспериментальными и расчетными данными несколько меньше, чем при гауссовой). Сразу же отметим, что приведенные в табл. 1 значения центров спектрального положения ( $\lambda_{lum}$ ) и ширин ( $\Delta\lambda_{lum}$ ) полос носят достаточно приближенный характер, так как они заметно изменяются под влиянием различных воздействий, в том числе и светового; еще более "неустойчивы" приведенные в таблице значения интенсивностей ( $I_{lum}$ ) спектральных полос.

Из табл. 1 следует, что все многообразие СЛ ВТСП и сопутствующих фаз сводится к различным комбинациям трех полос: I — полоса с энергией  $E_{lum} \sim 2.8$  eV и шириной  $\Delta E_{lum} \sim 0.2$  eV, II — полоса с  $E_{lum} \sim 2.4$  eV ( $\Delta E_{lum} \sim 0.4$  eV), III — полоса с  $E_{lum} \sim 2.1$  eV ( $\Delta E_{lum} \sim 0.2$  eV).

Каждому из исследуемых веществ присущ строго индивидуальный СЛ. Число полос в спектре изменяется от одной до трех. Центры соответствующих полос не очень сильно, но статистически значимо отличаются для различных веществ.

Квантовый выход люминесценции, о котором можно косвенно судить по величине абсолютной интенсивности полос в СЛ, полученных в почти идентичных условиях ( $\lambda_{excit}$ , щели, монохроматоры и т.п.), для ВТСП и сопутствующих фаз отличается не очень существенно. Это обстоятельство позволяет, очевидно, полностью исключить предположение об определяющей роли свечения примесных фаз в СЛ ВТСП. Дополнительным, но немаловажным аргументом в пользу концепции собственного свечения ВТСП является отсутствие в их СЛ полосы

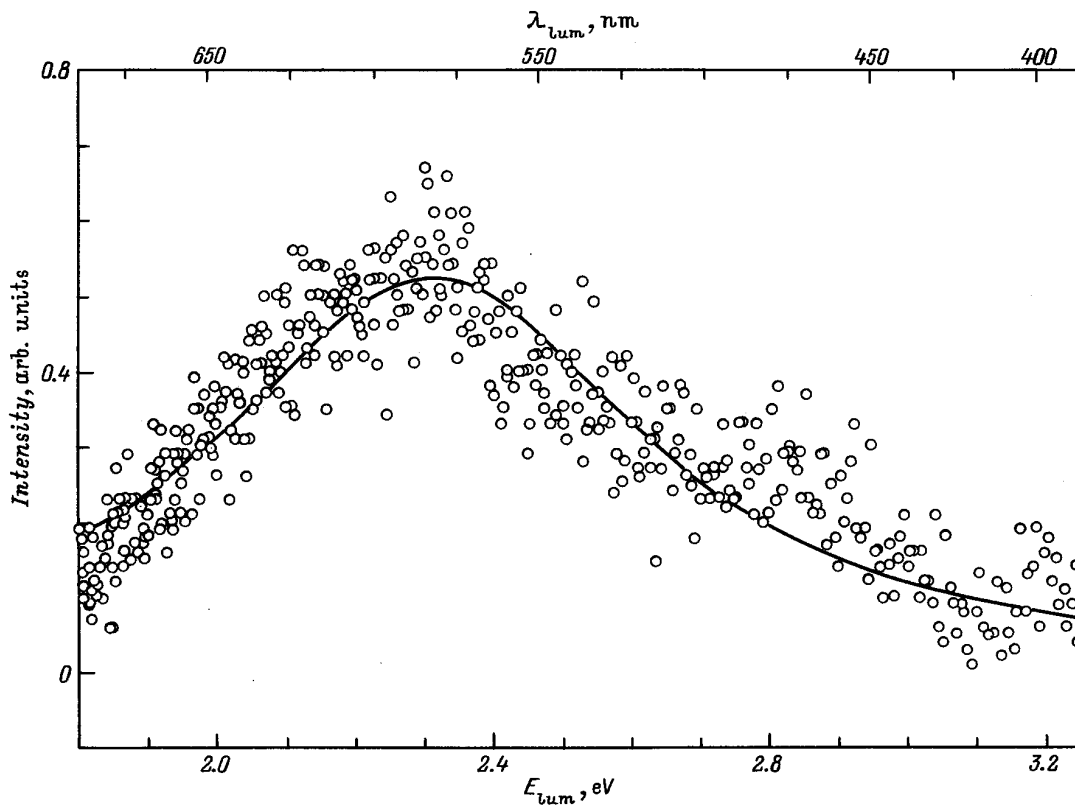


Рис. 1. Спектр люминесценции монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .  $\lambda_{\text{excit}} = 366 \text{ nm}$ .

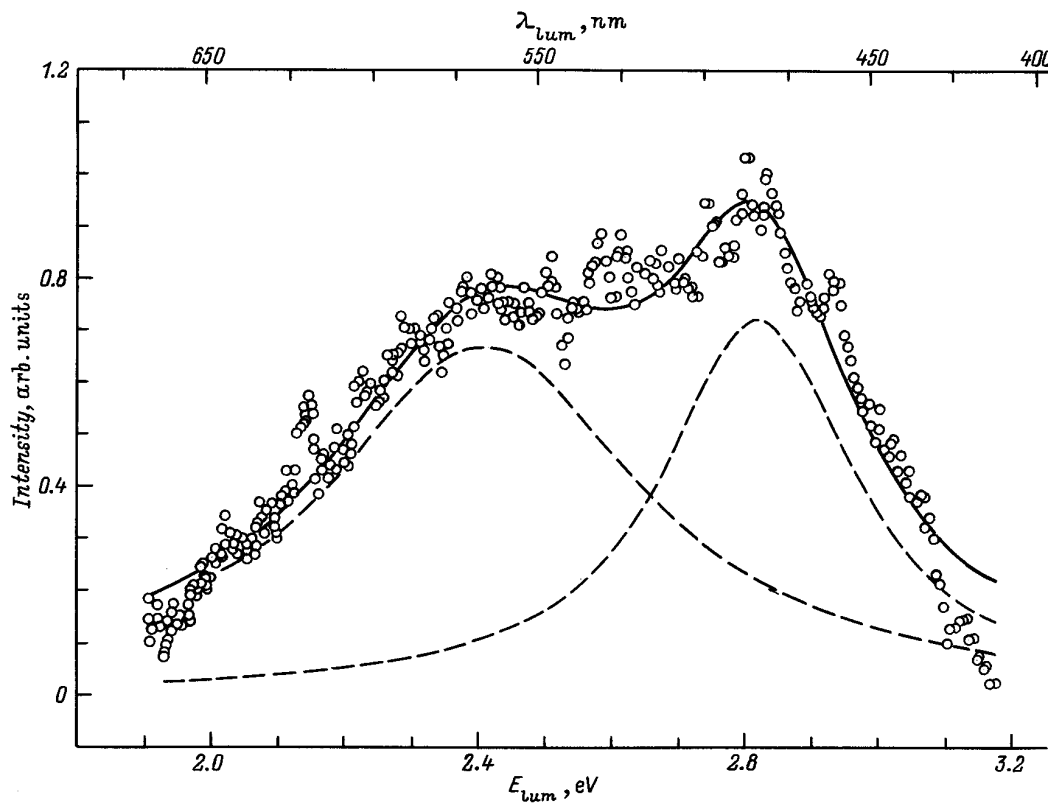


Рис. 2. Спектр люминесценции монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.9}$ .  $\lambda_{\text{excit}} = 366 \text{ nm}$ .

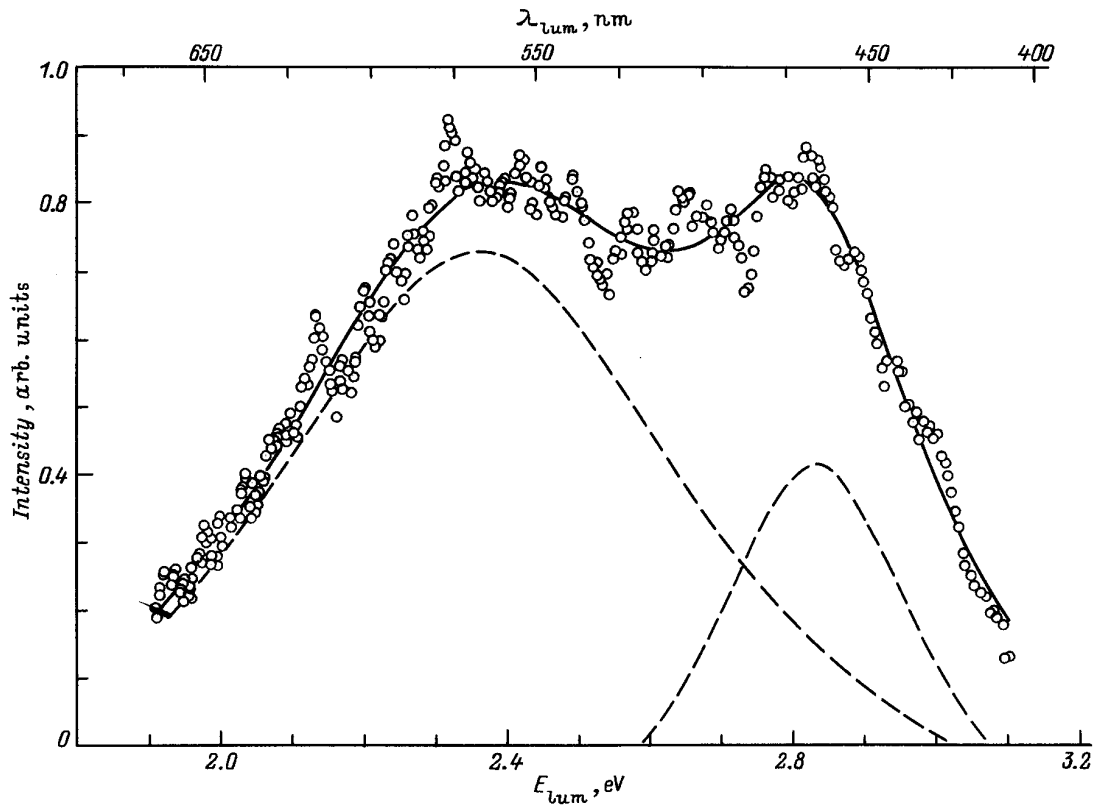


Рис. 3. Спектр люминесценции монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ .  $\lambda_{\text{excit}} = 366 \text{ nm}$ .

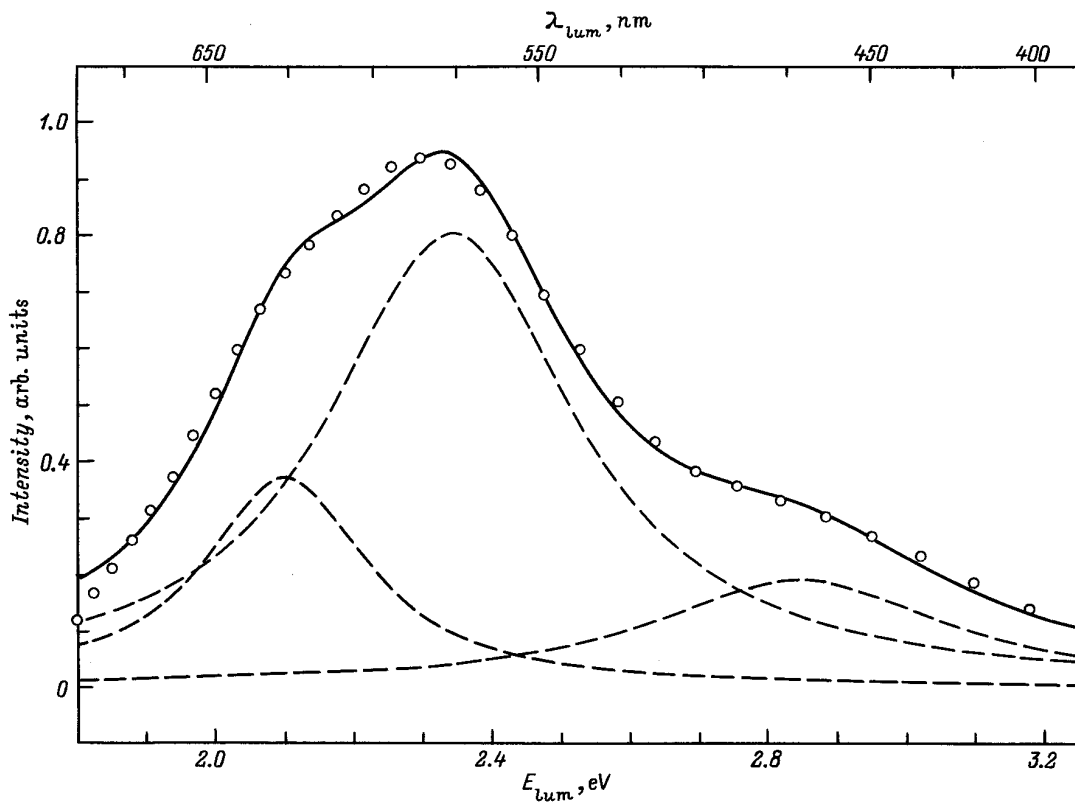


Рис. 4. Спектр люминесценции скота ВТСП-керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$ .  $\lambda_{\text{excit}} = 366 \text{ nm}$ .

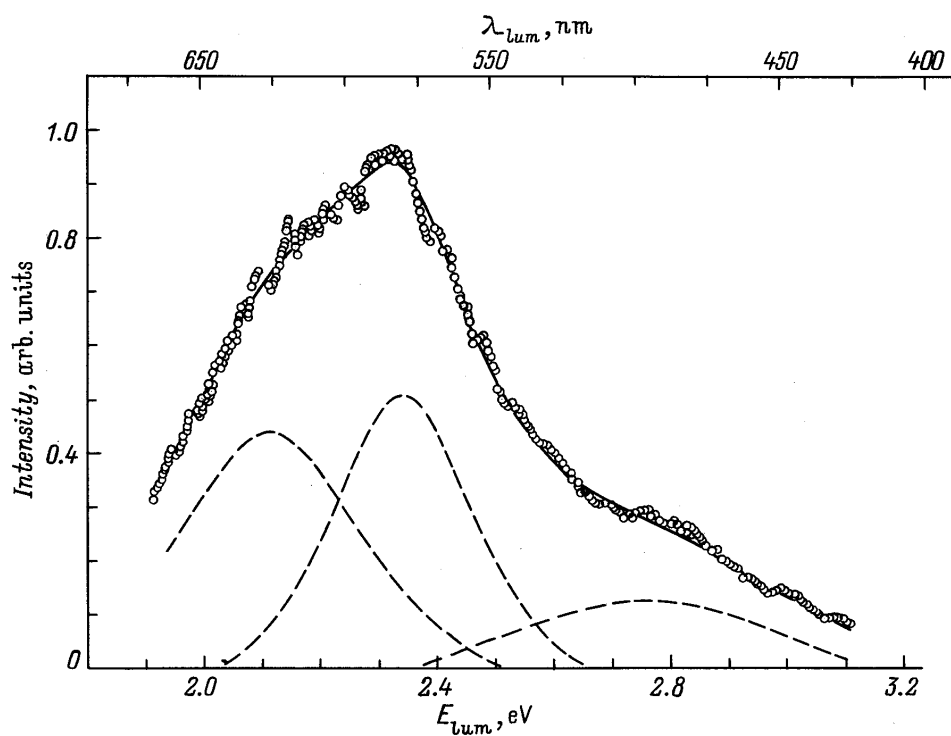


Рис. 5. Спектр люминесценции соединения BaCuO<sub>2±δ</sub>. λ<sub>excit</sub> = 366 nm.

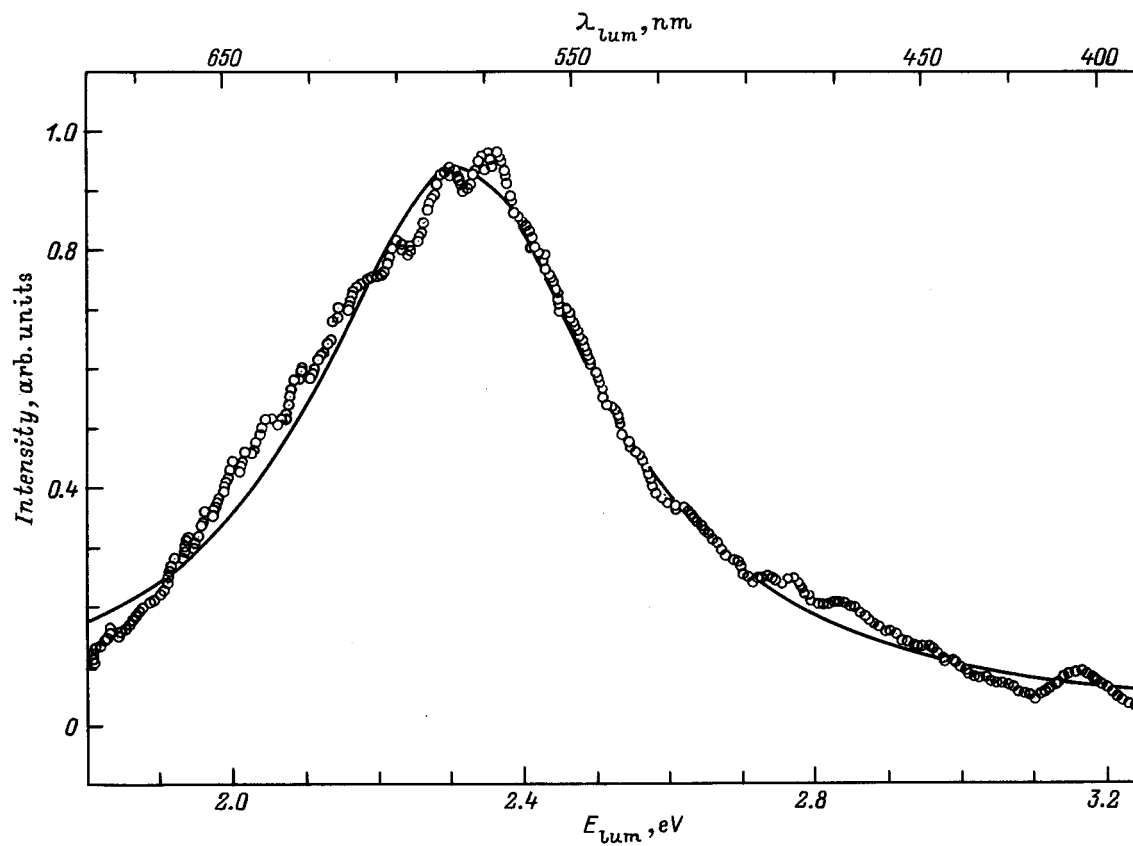


Рис. 6. Спектр люминесценции соединения Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. λ<sub>excit</sub> = 366 nm.

с  $E_{lum} \sim 2.1$  eV, характерной для основной примесной фазы  $YBaCuO_{2\pm\gamma}$ , даже в тех случаях, когда присутствие этой фазы обнаруживается методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света (имеются в виду некоторые керамические образцы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что в СЛ различных ВТСП и сопутствующих фаз зачастую присутствуют близкие по положению полосы. Целесообразно сопоставить закономерности СЛ с особенностями кристаллического строения высокотемпературных сверхпроводников и на этой основе сделать попытку установления природы явления люминесценции ВТСП. В основу рассмотрения положено строение фрагментов кристаллических решеток, в которых принципиально возможны фотоиндуцированные процессы переноса заряда или диффузии слабо связанного кислорода [8,12]. Имеются в виду главным образом одно-, двух- и трехмерные комплексы, образованные ионами  $Cu^{2+}(Cu^+)$  и  $O^{2-}(O^-)$ ; для ВТСП на основе висмута необходимо также рассматривать комплексы, содержащие ионы  $Bi^{3+}(Bi^{5+})$ . Такой феноменологический по своей сути подход, сводящийся к поиску на базе сравнительного анализа СЛ различных ВТСП, "светящихся" фрагментов кристаллических решеток, призван обеспечить возможность классификации наблюдаемых эмиссионных спектров люминесценции, а затем и установления природы центров свечения.

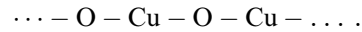
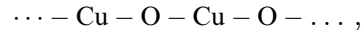
Отметим в первую очередь, что широкая полоса ( $E_{lum} \sim 2.40 \pm 0.04$  eV) присутствует в СЛ всех без исключения исследуемых купратов. В связи с этим логично предположить, что появление этой полосы связано с возникновением фото возбуждений в идентичных фрагментах кристаллических решеток ВТСП. Таким общим для всех приведенных в табл. 1 купратов структурным фрагментом является "гладкая" или слегка гофрированная плоскость  $CuO_2$ , в которой длина связей  $Cu-O$  составляет  $\sim 1.9$  Å (напомним, что эта плоскость во всех ВТСП служит плоскостью переноса заряда [13]).

Характерно, что в СЛ металлооксидного соединения  $La_2CuO_4$ , в решетке которого ионы меди расположены только в плоскостях  $CuO_2$ , наблюдается лишь одна эта полоса (рис. 1). Практически аналогичный вид имеет и СЛ соединения двухвалентной меди  $Y_2Cu_2O_5$  (рис. 6). Несмотря на сложность кристаллического строения  $Y_2Cu_2O_5$  (моноклинная структура, пр. гр.  $Paa2_1$ , 36 атомов в элементарной ячейке [14]), ионы  $Cu^{2+}$  и  $O^{2-}$  образуют примерно такой же пространственный узор, как и в соединении  $La_2CuO_4$  с расстояниями  $d_{Cu-O} \sim 1.9-2.0$  Å.

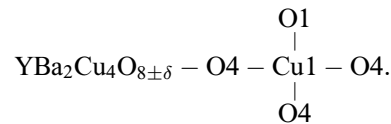
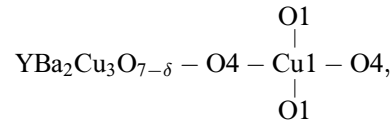
СЛ ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  содержат две полосы:  $E_{lum} \sim 2.4$  и  $\sim 2.8$  eV. Напомним, что ионы  $Cu^{2+}(Cu^+)$  располагаются или в гофрированных плоскостях  $CuO_2$  или в одномерных цепочках  $\dots - Cu - O - Cu - \dots$ , в кристаллической решетке  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  длина связи

$Cu-O$  принимает шесть различных значений. Для атомов  $Cu1$ , расположенных в одномерных цепочках, из окружающих их четырех атомов кислорода ближайшим является так называемый апексный кислород  $O1$  ( $d_{Cu1-O1} \sim 1.86$  Å), соединяющего цепочки и плоскости  $CuO_2$ ; в то же время для атомов  $Cu2$  расстояние  $Cu2-O1$  максимально ( $d_{Cu2-O1} \sim 2.29$  Å). Межионные расстояния в цепочке  $Cu1-O1-Cu2$  наиболее подвержены изменениям под влиянием температуры, давления, концентрации вакансий, замены элементов и др. (см., например, [15,16]).

СЛ ВТСП со структурой типа 124  $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$  (Y-124) отличаются от СЛ ВТСП со структурой 123  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  наличием дополнительной узкой полосы ( $E_{lum} \sim 2.1 \pm 0.02$  eV). Кристаллическую решетку Y-124 можно представить как совокупность двух решеток типа 123, сдвинутых относительно друг друга на половину параметра  $b$  вдоль  $b$ -оси. В результате появляется новый элемент структуры — двойные цепочки вдоль  $b$ -оси



Как следствие появления двойных цепочек в решетке типа 124 изменяется локальное окружение иона в позиции  $Cu1$



Отметим, что расстояния между ионом  $Cu1$  и ионами  $O4$  в "своей" и соседней цепочках  $\dots - Cu - O - Cu - \dots$  заметно отличаются: в "своей" цепочке длина связи  $Cu1-O4$  вдоль оси  $b$  составляет  $\sim 1.94$  Å, длина связи  $Cu1-O4$  вдоль оси  $c$  равна  $\sim 1.88$  Å [17]. Межионные расстояния в цепочке  $Cu1-O1-Cu2$  для  $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$  несколько меньше, чем для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ :  $d_{Cu1-O1} \sim 1.85$  Å,  $d_{Cu2-O1} \sim 2.28$  Å.

В кристаллической решетке  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8\pm\delta}$  все ионы меди расположены в плоскостях  $CuO_2$ , лежащих в основании пирамид  $CuO_5$ ; в СЛ наблюдается широкая полоса ( $E_{lum} \sim 2.40 \pm 0.04$  eV) (табл. 1). Появление более узкой полосы в СЛ ВТСП  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8\pm\delta}$  ( $E_{lum} \sim 2.80 \pm 0.02$  eV), аналогичной наблюдаемому в СЛ  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ , коррелирует с наличием в решетке плоскостей  $BiO$ , играющих роль "резервуара" заряда (для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и  $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$  такую роль играют одномерные цепочки  $\dots - Cu1 - O4 - Cu1 - \dots$  [13]), в которых возможны электронные переходы  $Bi^{3+} \rightarrow Bi^{5+}$ .

Итогом проведенного рассмотрения является обнаружение корреляции между характером СЛ и особенностями кристаллического строения металлоксидных соединений: присутствие плоскости переноса заряда  $\text{CuO}_2$  в кристаллических решетках рассматриваемых ВТСП и сопутствующих фаз сопровождается появлением широкой полосы с  $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$  в СЛ, наличие комплексов металлический ион с переменной валентностью–ион кислорода (потенциального ”резервуара” заряда) приводит к появлению дополнительных полос в СЛ:  $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ ,  $E_{\text{lum}} \sim 2.8$  и  $\sim 2.1 \text{ eV}$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$  (в СЛ  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  дополнительные полосы не появляются). Однако обнаружения такого рода корреляции недостаточно для установления природы центров свечения высокотемпературных сверхпроводников. Очевидно, что для суждения о природе этих центров необходимо рассмотрение обнаруженных закономерностей спектров люминесценции с позиций современных представлений о механизмах взаимодействия света с системами, содержащими ионы с переменной валентностью [ $\text{Cu}^{2+}(\text{Cu}^+)$ ,  $\text{Bi}^{5+}(\text{Bi}^{3+})$ ,  $\text{O}^2(\text{O}^-)$ ].

Рассмотрение целесообразно провести на примере  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  — наиболее хорошо изученного представителя ВТСП. Как уже отмечалось, в результате взаимодействия решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  со светом возможно протекание двух процессов: фотоиндуцированного переноса заряда и фотоиндуцированной диффузии кислорода [8,12,18,19]. Относительно локализации фотовозбуждений в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  существуют две альтернативные точки зрения: 1) фотогенерация электрон-дырочных пар имеет место в плоскости  $\text{CuO}_2$ , при этом дырки остаются в плоскости, а фотоэлектроны переходят на незанятые  $p$ -уровни ионов  $\text{O}^-$  в цепочках  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$  [12,18,19]; 2) фотогенерация и люминесцентная рекомбинация электрон-дырочных пар имеют место в цепочках  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$  [8].

Суть механизма фотоиндуцированного переноса заряда сводится к следующему. Пусть поглощенный квант света переводит какой-либо электрон в зону проводимости. Можно предположить, что он перейдет в ближайшую цепочку  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ , где и будет захвачен на незанятом  $p$ -уровне иона  $\text{O}^-$  [12] или  $F$ -центрами (вакансиями в цепочках) [8]. Фотоиндуцированные дырки увеличивают общую концентрацию свободных носителей в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Такой сценарий переноса заряда возможен, если энергия световых квантов превышает энергетический барьер  $\Delta \sim 1 \text{ eV}$  рекомбинации электронов с дырками (в случае возбуждения СЛ даже при помощи длинноволнового излучения это условие, естественно, выполняется).

Механизм фотоиндуцированной диффузии в случае  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  реализуется за счет исключительно высокой диффузионной подвижности ионов кислорода в цепочках  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ : энергия активации диффузии составляет всего  $\sim 0.11 \text{ eV}$  для изолированного иона  $\text{O}^-$  и  $1.1-1.3 \text{ eV}$  для иона в составе цепочки [20] (при этом происходит и изменение валентности иона

**Таблица 2.** Природа и энергия  $E_{\text{lum}}$  (eV) полос люминесценции ВТСП

ВТСП	$F$ -центр	Дополнительный $F$ -центр	Перенос заряда
$\text{La}_2\text{CuO}_4$		–	2.267
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$	2.837	–	2.398
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	2.857	2.104	2.347
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	2.818	–	2.402
$\text{BaCuO}_2$	2.761	2.130	2.357
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	–	–	2.238

$\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  с переходом избыточного заряда на образующуюся вакансию). Квант света, поглощенный ионом  $\text{O}^-$  в цепочке  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ , переводит его в возбужденное состояние; возбужденный ион перепрыгивает, очевидно, в вакантную в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  позицию  $\text{O5}$  (вне цепочки) и затем возвращается в позицию  $\text{O4}$ , где и релаксирует, переходя в основное состояние. Для трактовки СЛ очень существенно, что в рамках механизма фотоиндуцированной диффузии кислорода электронный переход имеет место только в цепочках  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ , но не в плоскостях  $\text{CuO}_2$  [21].

Полагают [12], что решающим аргументом в пользу наиболее вероятного механизма взаимодействия света с  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является эксперимент, доказывающий наличие (в случае механизма фотоиндуцированного переноса заряда) или отсутствие (в случае механизма фотоиндуцированной диффузии кислорода) локализованного электронного состояния. Каждый из этих механизмов предполагает появление одной полосы в спектре люминесценции, связанной либо с фотоиндуцированным переносом электрона от плоскости  $\text{CuO}_2$  к цепочке  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$  [12] или дырки от цепочки к плоскости  $\text{CuO}_2$  [8], либо с фотоиндуцированной диффузией кислорода в цепочках  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ . В СЛ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  всегда наблюдаются две полосы (см. выше); это дает основания полагать, что одновременно действуют оба предполагаемых механизма взаимодействия света с ВТСП.

На основании сравнительного анализа кристаллических структур и спектров люминесценции различных ВТСП и представлений о присутствии в спектрах полос, обусловленных фотоиндуцированной диффузией и фотоиндуцированным переносом заряда, могут быть сделаны некоторые предположения о природе наблюдаемых полос люминесценции. Исходным пунктом является то хорошо известное обстоятельство, что независимо от типа кристаллической решетки сверхпроводимость возникает в плоскостях  $\text{CuO}_2$ , присущих всем без исключения ВТСП (иными словами, в этих слоях происходит перенос заряда). Широкая полоса в СЛ с энергией  $E_{\text{lum}} = 2.40 \pm 0.04 \text{ eV}$  также присутствует во всех случаях, и ее появление можно связать с процессом

переноса заряда. Наличие же других полос люминесценции можно связать с фотоиндуцированными процессами, протекающими в "резервуарах" заряда: в одномерных цепочках  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$ , в слоях с модуляцией состава  $\text{BiO}_{2\pm\delta}$  для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ , в тех же плоскостях  $\text{CuO}_{2\pm\gamma}$  для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Для ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  таким процессом, очевидно, служит фотоиндуцированная диффузия ионов кислорода, и появление полосы люминесценции с  $E_{\text{lum}} = 2.80 \pm 0.02 \text{ eV}$  можно связать с электронными переходами в локальных центрах решетки — кислородных вакансиях, подобных, например,  $F$ -центрам в оксидах.

Аналогичным образом можно объяснить появление полосы люминесценции с  $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$  в ВТСП со структурой  $124 \text{ YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$ . Присутствие в СЛ этого сверхпроводника еще одной полосы с  $E_{\text{lum}} \sim 2.1 \text{ eV}$ , очевидно, можно связать с наличием дополнительного (и более короткого!) маршрута диффузии — между соседними цепочками  $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$  (напомним, что в структуре  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  подобный структурный мотив отсутствует, см. выше), а следовательно, и с появлением дополнительного  $F$ -центра.

Наличие только одной полосы с  $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$  в СЛ  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  связано, очевидно, с тем обстоятельством, что в качестве плоскости переноса заряда и "резервуара" заряда здесь может выступать только один элемент структуры — плоскость  $\text{CuO}_{2\pm\gamma}$ , в которой, однако, ионы меди и кислорода имеют переменную валентность.

С возникновением  $F$ -центров в слоях  $\text{BiO}$  связано, очевидно, и появление полосы с  $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$  в СЛ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$  (аналогичная трактовка этой полосы дается в [6]).

Данные о природе центров люминесценции в высокотемпературных сверхпроводниках, полученные на основании экспериментальных результатов настоящей работы и их анализа, представлены в табл. 2.

Несмотря на отчасти гипотетический характер этих данных в части, относящейся к появлению дополнительных  $F$ -центров, мы полагаем, что методологический подход, использованный при выполнении работы, т.е. сочетание разделения спектров люминесценции высокотемпературных сверхпроводников, а также сопутствующих фаз и сравнительного анализа СЛ и кристаллического строения этих металлооксидных соединений, позволил достигнуть известного прогресса в вопросе о природе люминесценции ВТСП в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра.

Очевидно, что важная информация о природе центров свечения в ВТСП может быть получена при изучении влияния перехода в сверхпроводящее состояние на СЛ и анизотропии люминесценции. Исследования в этих направлениях нами сейчас проводятся.

Благодарим А.А. Авдеевко и П.В. Зиновьеву за ряд полезных критических замечаний.

Частично работа финансировалась Миннауки Украины (проект № 9.01.01/047-94 "Люмен").

## Список литературы

- [1] А.А. Авдеевко, П.В. Зиновьев, Н.Б. Силаева, Т.В. Сухарева, Ю.А. Тиунов, И.Н. Чуканова. ЖПС **58**, 3–4, 404 (1993).
- [2] Ч.Б. Лущик, И.Л. Куусман, Э.Х. Фельбах. Письма в ЖЭТФ **46**, 3, 122 (1987).
- [3] S.H. Pawar, D.M. Todkar. J. Pure & Appl. Phys. **30**, 562 (1992).
- [4] Н.В. Васильев, В.А. Гайсин, Б.С. Кулинкин, Б.В. Новиков. СФХТ **3**, 1, 70 (1990).
- [5] V.G. Stankevich, N.Yu. Svechnikov, K.V. Kaznacheev, M. Kamada, S. Tanaka, S. Hirose, R. Kink, G.A. Emel'chenko, S.G. Karabachev, T. Wolf, H. Berger, F. Levy. Phys. Rev. **B47**, 2, 1024 (1993).
- [6] I. Fugol', C. Politis, A. Ratner, V. Samovarov, V. Zhuravlev. J. Lumin. **62**, 291 (1994).
- [7] A. Remón, J.A. Garcia, P. Gómez, J. Piqueras, F. Dominguez-Adame. Phys. Stat. Sol. (a) **136**, K127 (1993).
- [8] J.F. Federici, D. Chew, B. Welker, W. Savin, J. Gutierrez-Solana, T. Fink, W. Wilber. Phys. Rev. **B52**, 21, 15 592 (1995).
- [9] J. Cai, C. Wang, N. Wang, S. Liu, J. Wu, Z. Song, S. Xia. Science in China (Ser. A) **34**, 9, 1119 (1991).
- [10] А.А. Авдеевко, В.В. Еременко, П.В. Зиновьев, Н.Б. Силаева, Т.В. Сухарева, В.И. Фомин. ЖПС **62**, 3, 229 (1995).
- [11] Д. Худсон. Статистика для физиков. М. (1970). 296 с.
- [12] V.I. Kudinov, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines, R. Laiho, E. Lähderanta, C. Ayache. Phys. Rev. **B47**, 14, 9017 (1993).
- [13] J.D. Jorgensen. Phys. Today **44**, 6, 34 (1991).
- [14] R.D. Adams, J.A. Estrada, T. Datta. J. Supercond. **5**, 1, 33 (1991).
- [15] R.P. Sharma, F.J. Rotella, J. Jorgensen, L.E. Rehn. Physica **C174**, 409 (1991).
- [16] A.W. Hewat, E.A. Hewat, P. Bordet, J.-J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, J.-L. Hodeau, M. Marezio, P. Strobel, M. Fransois, K. Yvon, P. Fisher, J.-L. Tholence. IBM J. Res. Develop. **33**, 3, 220 (1989).
- [17] E. Kaldis, P. Fisher, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J. Karpinski, S. Rusiecki. Physica **C159**, 668 (1989).
- [18] D. Lederman, J. Hasen, I.K. Schuller, E. Osquiguil, Y. Bruynseraede. Appl. Phys. Lett. **64**, 5, 652 (1994).
- [19] T. Endo, J. Santamaria, A. Hoffmann, I.K. Schuller. Czech. J. Phys. **46**, Suppl. S2, 1123 (1996).
- [20] H.F. Poulsen, N.H. Andersen, J.V. Andersen, H. Bohr, O.G. Mouritsen. Nature **349**, 594 (1991).
- [21] C. Ayache, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines, V.I. Kudinov, Solid State Commun. **81**, 1, 41 (1992).