

Спектры люминесценции и кристаллическая структура высокотемпературных сверхпроводников

© В.В. Еременко, Т.В. Сухарева, В.Н. Самоваров

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

E-mail: eremenko@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 4 ноября 1999 г.)

Изучено влияние температуры ($4.2 \leq T \leq 150$ K), содержания слабосвязанного кислорода [$6.1 \leq (7 - \delta) \leq 6.9$], светового облучения [$E_{\text{excit}} = 3.4$ eV, $(\Phi t)_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^{20}$ photon \cdot cm $^{-2}$] и замены элементов (Cu \Rightarrow Ag, Sr, Fe, Mn) на спектры люминесценции высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Установлено, что при всех воздействиях в спектрах люминесценции присутствуют только две полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ и ~ 2.8 eV. Обнаружено наличие явно выраженной корреляции между электронно-структурными изменениями $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, вызванными воздействием температуры, светового облучения, допированием ионами кислорода или металлов, и параметрами спектров (спектральное положение E_{lum} , ширина $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ и интенсивность I_{lum} полос люминесценции). Показано, что спектры люминесценции ВТСП могут служить достаточно надежным оптическим зондом для диагностики электронных процессов в этих веществах, в частности, процессов перетекания электронов (дырок) между плоскостью CuO_2 и "резервуаром заряда" — цепочечной плоскостью $\text{CuO}_{1-\delta}$.

В настоящее время надежно установлено, что отличительной особенностью спектров люминесценции (СЛ) высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\pm\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$ и др. является присутствие в них двух основных полос с энергиями $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ и ~ 2.8 eV [1–10]. Соотношение интенсивностей этих полос ($I_{\text{lum}} = T_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$) и их спектральное положение (E_{lum}) зависят от особенностей кристаллического строения ВТСП. Характерно, что интенсивная полоса люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV присуща тем ВТСП, в кристаллических решетках которых имеется цепочечная плоскость $\text{CuO}_{1-\delta}$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\delta}$) или плоскость $\text{BiO}_{1\pm\delta}$, содержащая избыточный ион кислорода ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\pm\delta}$) [1,2]. С другой стороны, в СЛ ВТСП La_2Cu_4 , в кристаллической решетке которого ионы меди расположены только в плоскостях CuO_2 , полоса люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV отсутствует [1].

Можно предположить, что полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ eV является в люминесцентной спектроскопии высокотемпературных сверхпроводников оптическим зондом для электронных процессов в активной плоскости (плоскости переноса заряда) CuO_2 ; полоса же с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV, если для определенности говорить о ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, может служить оптическим зондом для электронных процессов, протекающих в "резервуарах заряда" [11] — цепочечных плоскостях $\text{CuO}_{1-\delta}$. Иными словами, эти две полосы принадлежат двум различным электронно-структурным подсистемам элементарной ячейки ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Цель настоящей работы — исследование взаимного перераспределения интенсивности полос люминесценции и изменения спектральных характеристик этих полос в результате внешних или внутренних воздействий на электронно-структурное состояние $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В

этой связи изучалась эволюция спектра люминесценции ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в процессе химического допирования, фотооблучения и изменения температуры.

Поскольку основным связующим звеном для обеих электронно-структурных подсистем является перенос заряда между плоскостями $\text{CuO}_{1-\delta}$ и CuO_2 , то есть основания полагать, что результаты подобных исследований дадут информацию о перераспределении зарядов между электронно-структурными подсистемами при изменении температуры, химического состава или светового облучения. Получение такого рода данных, безусловно, имеет немаловажное значение для установления природы высокотемпературной сверхпроводимости. Насколько нам известно, подобного рода исследования ранее не проводились.

Выбор высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в качестве объекта исследования связан с тем обстоятельством, что в нем содержание так называемого слабосвязанного кислорода в позициях O4 и O5 может изменяться в максимально широких пределах: от $(7 - \delta) \sim 7$ (орторомбическая структура O-I, металлическая фаза, сверхпроводник с $T_c \sim 90$ K, почти все кислородные позиции в цепочках $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ вдоль оси **b** заполнены, почти все позиции O5 в цепочках $\dots - \text{Cu1} - \text{O5} - \text{Cu1} - \dots$ вдоль оси **a** вакантны) до $(7 - \delta) \sim 6$ (тетрагональная структура T, диэлектрик, кислородные позиции O4 и O5 вакантны), включая "полупроводниковую"¹ орторомбическую O-II-фазу [$(7 - \delta) \sim 6.5$] с $T_c \sim 60$ K. Существенным обстоятельством является и то, что $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — всесторонне изученный представитель класса ВТСП, и характер структурных изменений (а также критической

¹ O-II-фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, естественно, не является полупроводниковой в буквальном смысле слова, для нее лишь при низких температурах характерен необычный вид температурной зависимости электропроводности (ρ), близкий к зависимости $\rho(T)$ для полупроводников.

температуры сверхпроводящего перехода, критических магнитных полей, макроскопических свойств) в этом соединении при различных внутренних и внешних воздействиях, как правило, достаточно хорошо известен.

В работе реализована следующая программа исследований: изучение влияния содержания слабосвязанного кислорода при $6.1 \leq 7 - \delta \leq 6.9$ в кристаллической решетке на спектры люминесценции монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; изучение люминесценции ВТСП-керамик с заменой атомов меди на атомы других $3d$ -металлов (Me) в кристаллической решетке ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \Rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{7-\delta}$)²; изучение влияния светового облучения до максимальной дозы $(\Phi t)_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^{20} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$ (энергия возбуждения $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$) на люминесценцию монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; изучение люминесценции монокристаллов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.95}$ ($T_c \sim 92 \text{ K}$) в диапазоне температур 4.2–150 К.

Таким образом, в работе предпринята попытка установить на примере конкретного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, имеет ли место корреляция между спектральными характеристиками (спектральное положение E_{lum} , ширина $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ и интенсивность I_{lum} полос люминесценции) и эволюцией электронного энергетического спектра, происходящей при изменении температуры, уровня допирования кислородом или ионами металлов и дозы фотооблучения.

1. Методика эксперимента

Методика возбуждения и регистрации спектров люминесценции ВТСП описаны ранее [1]. Во всех экспериментах для возбуждения СЛ использовалась ртутная лампа стационарного горения ДРШ-500 (при применяемой в работе энергии возбуждения $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$ поток падающего на образец излучения (Φ) составлял $\sim 10^{16} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Отметим сразу же, что величина $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$ соответствует максимуму поглощения в плоскости CuO_2 и превышает ширину оптической щели $h\nu \sim 2 \text{ eV}$, разделяющей в ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ валентную зону, в которой происходит появление носителей заряда — дырок, и верхнюю (свободную) хаббардовскую зону [3]. Таким образом, при возбуждении СЛ фотонами с $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$ электрон "перемещается" в верхнюю хаббардовскую зону за счет перехода его от иона кислорода к иону меди ($\text{O}^{2-}\text{Cu}^{2+} \Rightarrow \text{O}^-\text{Cu}^+$) в плоскости CuO_2 . Отметим также, что энергия возбуждения $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$ расположена на правом крыле полосы поглощения с максимумом $\sim 4 \text{ eV}$, принадлежащей цепочечной структуре $\text{CuO}_{1-\delta}$. Поэтому возможно также прямое возбуждение цепочек фотонами с $E_{\text{excit}} = 3.4 \text{ eV}$.

Исследование люминесценции проводилось по схеме "на отражение", вторичное излучение проецировалось

² Применение поликристаллических образцов в данном случае обусловлено тем обстоятельством, что получение монокристаллов ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{7-\delta}$ практически невозможно [12].

на щель сканирующего монохроматора МДР-3 с решеткой 1200 line/mm, обеспечивающей разрешение по длине волны $\delta\lambda_{\text{lum}}$ не ниже 2 nm. Регистрация свечения производилась с помощью охлаждаемого жидким азотом фотоумножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов.

Для исследования люминесценции ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.95}$ при низких температурах образцы помещали в гелиевый криостат [13]. Температура образца в криостате в диапазоне 4.2–300 К могла поддерживаться с точностью не хуже 0.5 К при помощи электронного регулятора.

При выполнении настоящей работы использовались современные компьютерные методы анализа СЛ, позволяющие при помощи стандартного статистического метода проверки гипотез по критерию χ^2 определять положение, ширину и интегральную интенсивность спектральных полос и погрешности всех измеряемых величин [1].

2. Результаты исследования

2.1. Влияние содержания кислорода на спектры люминесценции. В этой части работы изучались люминесценция серии монокристаллов, вырезанных из одного и того же монокристаллического блока ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и подвергнутых специальным термообработкам для получения образцов с различными значениями кислородного индекса ($7 - \delta$). Срез производили по плоскости, перпендикулярной к плоскости базиса \mathbf{ab}^3 ; выбор такой геометрии среза необходим для определения величины ($7 - \delta$) методом комбинационного рассеяния света (КРС). Наиболее же чувствительной к содержанию кислорода в спектре КРС является линия 502 cm^{-1} , связанная с A_g -колебательной модой апексного кислорода в позиции 01, интенсивность которой для zz -компоненты тензора рассеяния пропорциональна величине ($7 - \delta$) [15].

В широком диапазоне концентраций слабосвязанного кислорода $6.1 \leq (7 - \delta) \leq 6.9$ наблюдаются только две полосы люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ и $\sim 2.8 \text{ eV}$. Качественно характер спектров люминесценции существенно зависит от величины кислородного параметра ($7 - \delta$): при ($7 - \delta$) $\Rightarrow 7$ (в орто-I-фазе) полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ достаточно сильна, при ($7 - \delta$) ~ 6.5 (в орто-II-фазе⁴) эта полоса почти полностью исчезает на фоне полосы с

³ Мы подчеркиваем это обстоятельство, поскольку в работе наблюдается выраженный эффект анизотропии спектральных характеристик (речь идет об анизотропии I_{lum} , т.е. выхода люминесценции полос). Зависимость характера СЛ ВТСП от ориентации монокристалла, по видимому, обнаружена Станкевичем и др. [6]. Наличие этого эффекта качественно согласуется с современными представлениями об анизотропии оптических свойств ВТСП (см., например, [14]).

⁴ Напомним, что решетка О-II-фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ отличается от решетки типа О-I тем, что в ней (при "идеальном" составе: $(7 - \delta) = 6.5$) вдоль оси \mathbf{b} орторомбической решетки медь-кислородные цепочки $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ чередуются через одну с "дефектными" цепочками $\dots - \text{Cu1} - \square - \text{Cu1} - \dots$, где \square — кислородная вакансия.

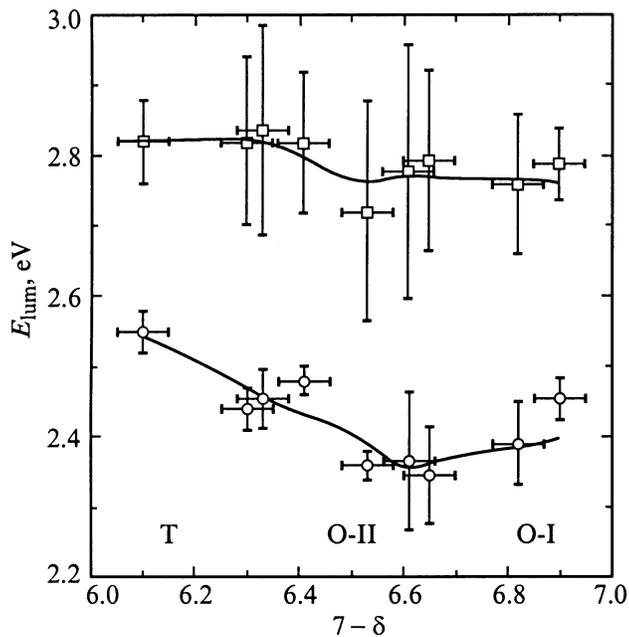


Рис. 1. Зависимость спектрального положения полос люминесценции монокристалла ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от кислородного индекса ($7 - \delta$).

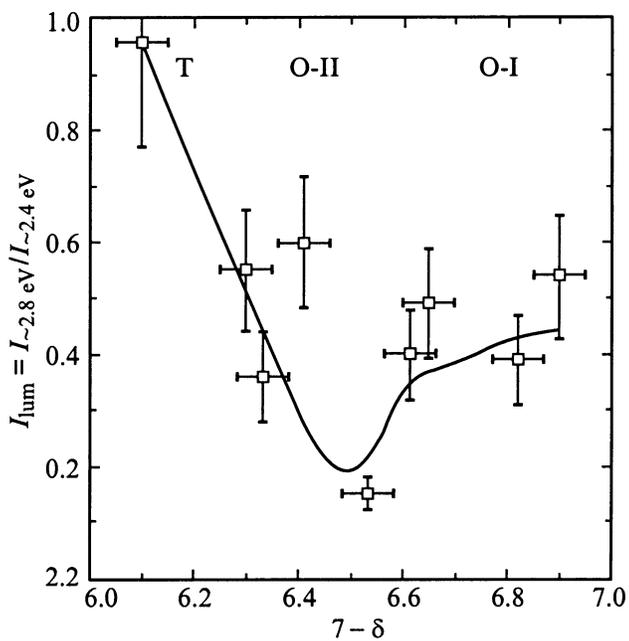


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности полос люминесценции $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}} / I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ монокристалла ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от кислородного индекса ($7 - \delta$).

$E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$, при $(7 - \delta) \Rightarrow 6$ (в тетра-фазе) полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ вновь усиливается.

На рис. 1 представлены зависимости энергетического положения полос с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ и $\sim 2.8 \text{ eV}$ в функции индекса допирования кислородом ($1 - \delta$), а на рис. 2 — зависимость отношения интегральных интенсивностей полос $I_{\text{lum}} = I_{\sim 2.8 \text{ eV}} / I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ от ($1 - \delta$).

Зависимости параметров СЛ от содержания слабосвязанного кислорода ($7 - \delta$) носят явно выраженный не-монотонный характер, причем положение перегибов на кривых $E_{\text{lum}}(7 - \delta)$ и $I_{\text{lum}}(7 - \delta)$ примерно соответствует положению фазовых границ между О-I-, О-II- и Т-фазами на фазовой ($7 - \delta$)–Т-диаграмме при комнатной температуре [16]. Спектральная ширина полос $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ слабо зависит от величины кислородного индекса.

В зависимости от уровня допирования в различных областях фазовой диаграммы наблюдаются различные тенденции в изменении интенсивности обеих полос люминесценции.

1) В областях существования диэлектрической (Т-) фазы при $(7 - \delta) < 6.5$ при увеличении уровня допирования кислородом, когда появляющиеся в валентной зоне дырки остаются локализованными, величина $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}$ уменьшается, а величина $I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ возрастает.

2) В "полупроводниковой" О-II-фазе, когда дырки в валентной зоне уже в достаточной степени являются зонными, наблюдаются противоположные тенденции в изменении интенсивности полос люминесценции (величина $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}$ растет, величина $I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ уменьшается).

3) В металлической О-I-фазе при оптимальном допировании интенсивность полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ и $\sim 2.4 \text{ eV}$ обнаруживает тенденцию к насыщению.

2.2. Влияние замены элементов на спектры люминесценции. Изучение влияния замены атомов меди в решетке ВТСП на атомы других элементов по схеме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \Rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ag}, \text{Fe}$; $x_{\text{max}} \sim 0.3$) на СЛ не привело к обнаружению каких-либо качественных эффектов — появление новых полос в спектрах не наблюдалось, несмотря на введение в кристаллическую решетку сильно люминесцирующих ионов (например, ионов хрома и марганца с различной валентностью). Более того, величина изменения параметров СЛ (E_{lum} , $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ и I_{lum}) не выходила за пределы возможных ошибок измерений⁵.

Подчеркнем, что полученный здесь отрицательный результат — отсутствие заметного влияния замены элементов на параметры СЛ — противоречит данным работ [18,19] о появлении полос люминесценции примесных ионов в СЛ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при примерно таком же уровне допирования.

2.3. Влияние светового облучения на спектры люминесценции. Для установления характера влияния светового облучения на люминесценцию высокотемпературных сверхпроводников многократно записывали СЛ от поверхности монокристаллов ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, находящихся в различном электронно-структурном состоянии (использовались образцы, для которых значения $(7 - \delta)$ составляли соответственно 6.1 (Т-фаза), 6.41 (О-II-фаза) и 6.9 (О-I-фаза), см. п. 2.1). Оценка максимальной дозы светового облу-

⁵ При этом о присутствии примесных ионов в кристаллической решетке ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ свидетельствовало систематическое обнаружение зависящих от сорта (Me) и концентрации (x) замещающих ионов изменений параметров решетки и критической температуры (см., например, работу [17], в которой изучена система $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{7-\delta}$).

чения, накопленный в результате 30 циклов светового облучения, дает $(\Phi t)_{\max} \sim 1.5 \cdot 10^{20} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Параметры СЛ определяли для каждого цикла облучения⁶. Спектральное положение полос люминесценции E_{lum} и их относительная интенсивность $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, находящихся в диэлектрической T - или в металлической О-И-фазе ($T_c \sim 90 \text{ K}$) практически не зависят от облучения.

Иная картина наблюдается для образца состава ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$ ("полупроводниковая" О-II-фаза на границе перехода "диэлектрик-металл") (рис. 3, 4). В результате светового облучения наблюдаются небольшие, но статистически значимые эффекты эволюции СЛ: до достижения числа циклов светового облучения $\sim 15-20$ (достаточно грубая оценка величины Φt дает $6 \cdot 10^{19} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$) имеет место тенденция к снижению E_{lum} обеих полос, соотношение интенсивностей полос $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ остается практически постоянным; при $\Phi t > \sim 6 \cdot 10^{19} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$ наблюдаются тенденции к росту E_{lum} обеих полос, существенно и достаточно резко возрастает величина I_{lum} . Сразу же отметим, что сравнение рис. 3 и 4 с рис. 1 и 2 показывает, что такие же изменения параметров СЛ наблюдаются при повышении содержания слабосвязанного кислорода от "стартового" значения параметра $(7 - \delta) = 6.41$ до $(7 - \delta)_{\max} \sim 6.9$.

Таким образом, с увеличением дозы световой накачки, т.е. с увеличением числа электронов, инжектируемых в зону проводимости, поведение интенсивности и спектрального положения полос люминесценции слабо допированных образцов примерно соответствует сценарию, близкому к сценарию металлизации спектра за счет химического допирования, т.е. повышения содержания слабосвязанного кислорода в цепочках $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ (см. выше п. 2.1). Пороговой величиной для появления эффектов фотометаллизации для образцов с $(7 - \delta) = 6.41$ является величина дозы облучения $\sim 6 \cdot 10^{19} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2.4. Влияние температуры на спектры люминесценции. Объектом исследования в этой части работы служил монокристалл состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.95}$ с $T_c \sim 92 \text{ K}$, сколотый по плоскости базиса **ab**. Во всем температурном диапазоне исследований (4.2–150 K) в СЛ присутствуют только полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ и $\sim 2.8 \text{ eV}$ — те же, что и при комнатной температуре.

На рис. 5 и 6 представлены результаты определения спектрального положения центров E_{lum} и интенсивностей полос люминесценции (на рис. 6, а даны температурные зависимости абсолютных значений интенсивностей полос $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}$ и $I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$, на рис. 6 — отношение интегральных интенсивностей этих полос $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$)⁷.

⁶ Естественно, что точность определения параметров СЛ (E_{lum} , $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ и I_{lum}) "единичных" спектров существенно ниже, чем усредненных спектров, получаемых, как правило, в результате многократного сканирования по λ_{lum} .

⁷ Приведены данные по двум сериям измерений, обозначенных на рис. 5 и 6 различными символами

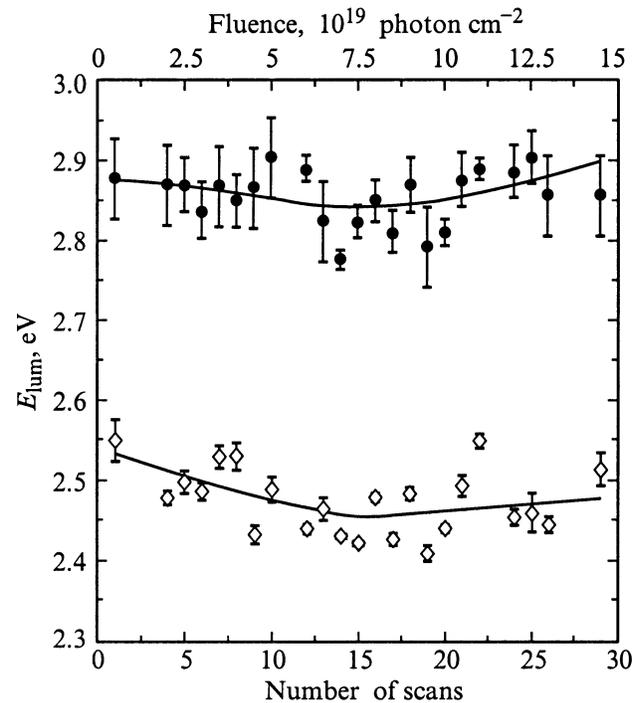


Рис. 3. Зависимость спектрального положения полос люминесценции монокристалла ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.41}$ от числа циклов сканирования и дозы светового облучения.

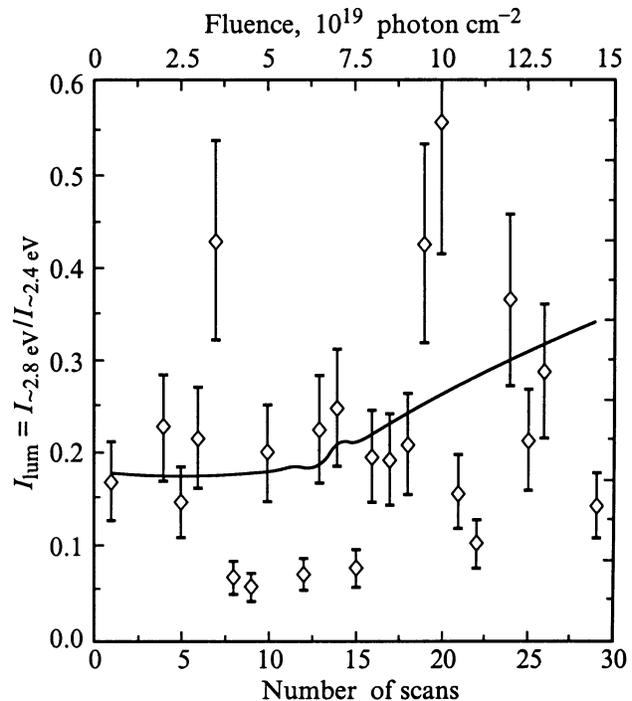


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивности полос люминесценции монокристалла ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.41}$ $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ от числа циклов сканирования и дозы светового облучения.

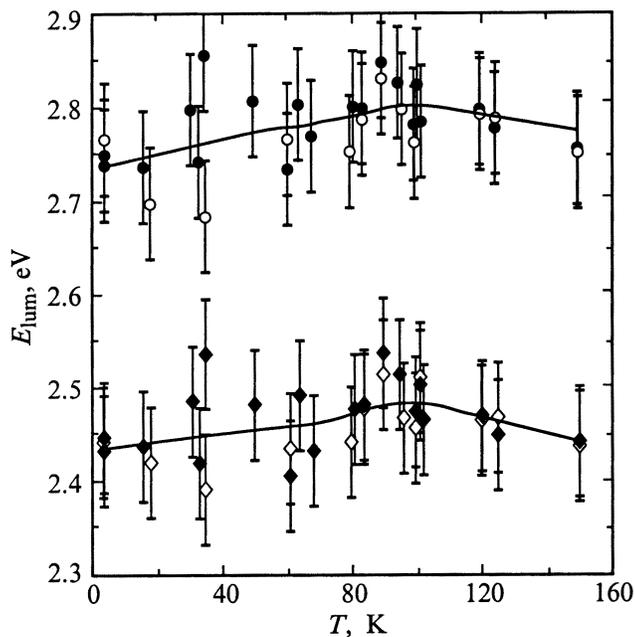


Рис. 5. Температурная зависимость спектрального положения полос люминесценции монокристалла ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.95}$ ($T_c \sim 92$ К).

При $T > T_c$ наблюдается уменьшение относительной интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV при понижении температуры. Абсолютная величина интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ eV меняется слабо. Величина $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ с понижением температуры в области существования нормальной фазы уменьшается за счет изменения интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV.

В окрестности T_c наблюдается чувствительность как абсолютных, так и относительных значений интенсивности полос люминесценции к сверхпроводящему переходу. При $T < T_c$ менялась также полуширина полос: полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ eV сужалась, а полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV расширялась. Ниже T_c интенсивность полосы люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ eV обнаруживает температурно-зависимый характер, в то время как интегральная интенсивность полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV при $T < T_c$ от температуры практически не зависит. В точке сверхпроводящего перехода происходит увеличение относительной интенсивности $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$.

В целом можно говорить о том, что если при допировании кислородом особой точкой излома на кривой $I_{\text{lum}}(7 - \delta)$ являлась точка концентрационного фазового перехода "диэлектрик-металл", то на температурной зависимости I_{lum} эта особая точка приходится на температуру сверхпроводящего перехода. Отметим, что впервые чувствительность СЛ к сверхпроводящему переходу была обнаружена в работе [20].

Уменьшение E_{lum} при $T < T_c$ наблюдается для обеих полос люминесценции.

Необходимо подчеркнуть, что хотя ошибки отдельных измерений спектральных характеристик довольно велики (на рисунках они обозначены "усами"), изменение

характера их температурной зависимости в окрестности T_c статистически значимо. Так, в самом грубом предположении линейной температурной зависимости энергии квантов полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ eV

$$E_{\text{lum}}(T) = E_{\text{lum}}(0) + dE_{\text{lum}}/dT \cdot T$$

при $T > T_c$ $E_{\text{lum}}(0) = 2.918 \pm 0.029$ eV, $dE_{\text{lum}}/dT = -(10.90 \pm 2.46) 10^{-4}$ eV/K, при $T < T_c$ $E_{\text{lum}}(0) = 2.736 \pm 0.019$ eV, $dE_{\text{lum}}/dT = (7.60 \pm 3.37) 10^{-4}$ eV/K.

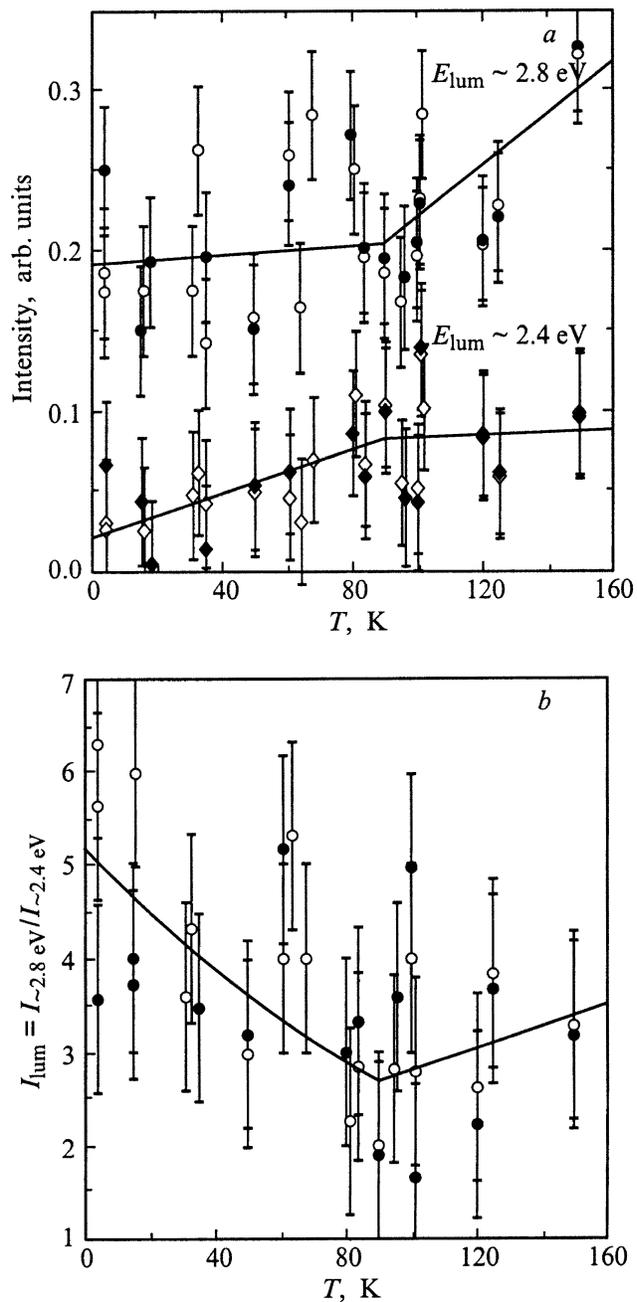


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности полос люминесценции монокристалла ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.95}$. *a* — температурные зависимости абсолютных значений интенсивности полос, *b* — температурная зависимость отношения интенсивности полос люминесценции $I_{\text{lum}}(T) = I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим полученные результаты с точки зрения представлений о перераспределении зарядов между плоскостью переноса зарядов CuO_2 и "резервуаром зарядов" — цепочечной плоскостью $\text{CuO}_{1-\delta}$. Как известно (см., например, [2,3,21–23], при химическом допировании внедрение дополнительного кислорода в цепочки $\dots - \text{Cu}1 - \text{O}4 - \text{Cu}1 - \dots$ (а точнее в "дефектные" цепочки типа $\dots - \text{Cu}1 - \square - \text{Cu}1 - \text{O}4 - \text{Cu}1 - \dots$) приводит к захвату электрона из плоскости CuO_2 с образованием дырки в этой плоскости. В диэлектрической T -фазе при $(1 - \delta) < 0.4$ образующиеся в плоскости CuO_2 дырки являются локализованными, поскольку уровень Ферми остается выше уровня подвижности дырок [23]. При $(1 - \delta) \sim 0.4$ уровень Ферми пересекает уровень подвижности, и происходит переход $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в проводящее состояние. При этом открывается канал перетекания нормальных электронов через ион апексного кислорода в позиции $\text{O}1$ с уровня Ферми CuO_2 в цепочечную плоскость $\text{CuO}_{1-\delta}$, что приводит к увеличению числа подвижных дырок. В "металлическом" состоянии $[(1 - \delta) \Rightarrow 1]$ при увеличении уровня допирования ширина дырочной зоны подвижных носителей составляет $\sim 0.1 \text{ eV}$ [23].

С точки зрения подобных представлений полосу люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$, принадлежащую плоскости CuO_2 , в диэлектрической фазе можно отнести к рекомбинационному свечению электрона в верхней зоне с локализованными дырками. Появление же полосы люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ в диэлектрической (T -), "полупроводниковой" (O-II -) и металлической (O-I -) фазах связано со свечением F -центров, образующихся в цепочечных плоскостях $\text{CuO}_{1-\delta}$ на кислородных вакансиях [1]. Эти F -центры могут заселяться как за счет потока нормальных электронов из плоскостей CuO_2 , так и за счет переноса возбужденных электронов в хаббардовскую зону.

Наблюдаемое нами увеличение относительной интенсивности полосы люминесценции с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$ при повышении уровня допирования в областях существования диэлектрической фазы означает, что интенсивность рекомбинационного свечения в плоскости CuO_2 увеличивается при росте числа локализованных дырок. Вместе с тем интенсивность свечения F -центров естественным образом уменьшается за счет уменьшения числа кислородных вакансий в цепочках $\dots - \text{Cu}1 - \text{O}4 - \text{Cu}1 - \dots$ по мере повышения концентрации слабосвязанного кислорода. При обнаружении металлической фазы, т.е. при образовании подвижных дырок, наблюдается явно выраженный излом на зависимости $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}(7 - \delta)$ (рис. 2), с увеличением индекса допирования $(7 - \delta)$ интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ начинает возрастать, а интенсивность полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$ — уменьшается. Такое поведение зависимости $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}(7 - \delta)$ свидетельствует о резком ослаблении рекомбинационного свечения в плоскости CuO_2 , т.е. о резком уменьшении вероятности излучательной рекомбинации электрона (в верхней зоне) и подвижной дырки.

В этой связи следует отметить два обстоятельства.

1) Внутри оптической щели, разделяющей обе зоны, при металлизации появляются хвосты плотности состояний, что приводит к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации электрона и дырки. 2) Уменьшение вероятности рекомбинационного свечения может быть связано также с правилами отбора по волновому вектору \mathbf{k} для подвижных дырок в валентной зоне.

Выход на насыщение зависимости $I_{\text{lum}}(7 - \delta)$ при $(7 - \delta) \Rightarrow 7$, по-видимому, связан с выходом на насыщенные числа дырок и завершением процесса образования дырочной зоны.

Очевидно, что изменение интенсивности люминесценции полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ при допировании в области существования металлической O-I -фазы должно быть незначительным, что полностью согласуется с экспериментальными данными (рис. 2). Как видно из рис. 1, в диэлектрической фазе при увеличении индекса допирования $(7 - \delta)$ полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$ сдвигается в красную сторону. Вообще говоря, это свидетельствует о сдвиге уровня подвижности в плоскости CuO_2 , на котором происходит рекомбинация возбужденных электрона и дырки. Сдвиг в красную сторону означает, что расстояние между верхней зоной и уровнем подвижности при допировании уменьшается, т.е. уровни Ферми и подвижности сближаются.

В экспериментах по фотодопированию образца с индексом допирования $(7 - \delta) = 6.41$ (рис. 3, 4), т.е. находящегося вблизи границы "диэлектрик–металл", возникает порог фотооблучения $\Phi_t \sim 6 \cdot 10^{19} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$, выше которого зависимость $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ от дозы облучения ведет себя подобно зависимости $I_{\sim 2.8 \text{ eV}}/I_{\sim 2.4 \text{ eV}}$ от кислородного индекса в области металлизации при химическом допировании (рис. 1, 2). Таким образом, фотооблучение с дозами выше пороговой можно отнести к явлениям фотодопирования. С точки зрения представлений о перетекании зарядов между плоскостями CuO_2 и $\text{CuO}_{1-\delta}$ это означает, что при фотозвозбуждении с пороговой дозой в цепочечной структуре произошли изменения, приводящие к открытию канала металлизации за счет перетекания нормальных электронов в цепочечную плоскость $\text{CuO}_{1-\delta}$. Открытие этого канала происходит в результате накопления дозы фотооблучения, что приводит к необходимости рассмотрения электронно-стимулированных процессов удлинения цепочек. Напомним, что металлизация сопровождается увеличением длины цепочек [21]. Поскольку удлинение цепочек связано с присоединением кислорода на концы оборванных Cu-O -связей, то процесс электронно-стимулированного удлинения цепочек равнозначен процессу электронно-стимулированной диффузии слабосвязанного кислорода. Можно полагать, что энергия возбужденного электрона, выделяющаяся в цепочках при его локализации, способствует преодолению энергетического барьера для диффузии кислорода, величина которого составляет около 1 eV [11].

Очень высокий уровень изменения величины $I_{\sim 2.8\text{eV}}/I_{\sim 2.4\text{eV}}$ при фотодопировании (почти в 2 раза) сопоставим с эффектом химического допирования при изменении величины $(7-\delta)$ от 6.5 до 6.9. В самом грубом приближении это может означать, что облучение ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6.41}$ дозой $\Phi t \sim 6 \cdot 10^{19} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2}$ световых квантов с энергией $E_{\text{excit}} \sim 3.4 \text{ eV}$ эквивалентно переносу отрицательного заряда в 0.5 атомной единицы из плоскости CuO_2 в цепочку $\text{CuO}_{1-\delta}$. Расчет числа элементарных ячеек в облучаемом светом объеме ВТСП (глубину проникновения света в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, равную $\sim 700 \text{ \AA}$, измеряли в работе [24]) показывает, что такому переносу заряда приблизительно соответствует доза облучения $\sim 1 \text{ photon/unit}$ (близкие оценки получены и в работе [21]).

Таким образом, вся совокупность полученных в работе результатов показывает, что существует явная связь между эволюцией кристаллической структуры (концентрационные превращения $T \Rightarrow \text{O-II} \Rightarrow \text{O-I}$, рост степени ромбических искажений $(b-a)/(b+a)$ и т.п., см., например, [25,16] (влияние величины кислородного индекса и светового облучения)), металлизацией электронного энергетического спектра (концентрационные переходы по схеме диэлектрик \Rightarrow полупроводник \Rightarrow металл, рост электропроводности в нормальном состоянии, повышение критической температуры и др.) и эволюцией спектра люминесценции при повышении содержания слабо-связанного кислорода или других воздействиях, приводящих к появлению и усилению стабильности "резервуаров заряда" [11] — цепочек $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$ ⁸.

Обратимся теперь к анализу температурных зависимостей параметров СЛ, полученных на образцах с оптимальным уровнем допирования при дозах облучения ниже пороговых. Как видно из рисунков 6, a и b , в области температур выше T_c интегральная интенсивность полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$ остается практически постоянной при сильной температурной зависимости полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$, которая определяет температурный ход относительной интенсивности этих полос. Отсутствие перераспределения интенсивности между полосами люминесценции означает, что при понижении температуры перераспределение нормальных электронов (дырок) между подрешетками CuO_2 и $\text{CuO}_{1-\delta}$ не происходит. Таким образом, в области низких температур температурное допирование плоскости CuO_2 не происходит, т.е. процесс температурно-стимулированного перетекания нормальных электронов из плоскости CuO_2 затормаживается. Такой результат представляется весьма важным в связи с дискуссией о возможности наличия сильного температурно-стимулированного канала допирования плоскости CuO_2 ВТСП при понижении температуры. В частности, согласно некоторым теоретическим представлениям [27], понижение температуры может стимули-

ровать заметное перетекание электронов из плоскости CuO_2 в цепочечную структуру $\text{CuO}_{1-\delta}$. Полученный нами результат свидетельствует о слабом влиянии температуры на число дырок в плоскости CuO_2 .

Температурный ход интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ при $T < T_c$ определяется процессами, происходящими в самой цепочечной плоскости $\text{CuO}_{1-\delta}$, и связан с температурными изменениями степени открытия конкурирующих каналов излучательного и безызлучательного сбросов возбуждения. Ниже T_c , как видно из рис. 6, происходит смена температурных зависимостей интенсивности этих полос — интенсивность полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$ становится температурно-зависящей, а интенсивность полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ от температуры не зависит. Эффект уменьшения интегральной интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$ при $T < T_c$ качественно совпадает с ослаблением этой полосы при металлизации спектра. Другими словами, ниже критической температуры рекомбинация возбужденного электрона со сверхпроводящим конденсатом становится затрудненной, что надо полагать связано с проявлением в наиболее чистом виде правила отбора по волновому вектору \mathbf{k} , когда рекомбинация с зонными дырками протекает менее эффективно, чем с локализованными.

Как следует из приведенных результатов, при разнообразных видах воздействия на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (при повышении содержания кислорода в областях существования O-II и O-I -фаз при световом облучении образца, находящегося в O-II -фазе) наблюдается один качественно идентичный эффект в эволюции эмиссионного спектра. Имеется в виду заметный рост относительной интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.8 \text{ eV}$ и изменение интенсивности полосы с $E_{\text{lum}} \sim 2.4 \text{ eV}$, что позволяет говорить об одном и том же характере переноса заряда между подрешетками и связанным с ним интегральным перераспределением интенсивности между полосами с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ и $\sim 2.8 \text{ eV}$.

Очевидно, что отсутствие заметных эффектов в СЛ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при замене элементов $\text{Cu} \Rightarrow \text{Me}$ (см. п. 2.2) связано с тем обстоятельством, что эти замены существенно не влияют на строение цепочек $\dots - \text{Cu1} - \text{O4} - \text{Cu1} - \dots$, а следовательно, и на вероятность процессов, протекающих в этих цепочках, а также на процессы обмена электронами между цепочечной плоскостью $\text{CuO}_{1-\delta}$ и плоскостью переноса заряда CuO_2 .

Анализ полученных в работе результатов однозначно указывает на существование явно выраженной корреляции между структурными изменениями высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, вызванными теми или иными внешними или внутренними воздействиями на его кристаллическую решетку, и параметрами спектров люминесценции (спектральное положение E_{lum} , ширина $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ и интенсивность I_{lum} полос люминесценции). Речь идет не только о различиях между параметрами СЛ различных структурных модификаций $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (O-I , O-II и T^-), но и о более тонких

⁸ В настоящей работе в качестве эффективного воздействия выступает световое облучение и, конечно, переход в сверхпроводящее состояние, но (несмотря на приводимый здесь отрицательный результат) не исключено также влияние замены элементов

эффектах коррелированного изменения I_{lum} , E_{lum} и (отчасти) $\Delta\lambda_{lum}$, с одной стороны, и меры металлизации (включая появление сверхпроводящего перехода) электронного спектра $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, с другой стороны.

Подчеркнем, что перераспределение интегральной интенсивности полос люминесценции, принадлежащих различным электронно-структурным подсистемам (плоскость переноса заряда CuO_2 и цепочечная плоскость $CuO_{1-\delta}$) позволяет исследовать процессы перетекания заряда между подсистемами, а температурные зависимости параметров этих полос позволяют исследовать процессы локализации и делокализации в каждой из этих подсистем.

Установление наличия корреляции между электронно-структурными свойствами и оптическими параметрами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ открывает перспективы для использования спектров люминесценции высокотемпературных сверхпроводников в качестве эффективного оптического зонда для диагностики электронных процессов в этих веществах.

Авторы благодарны В.В. Слезову за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Т.В. Сухарева, В.В. Еременко. ФТТ **39**, 10, 1739 (1997).
- [2] I. Fugol, C. Politis, A. Rathner, V. Samovarov, V. Zhuravlev. J. Lumin. **62**, 291 (1994).
- [3] I.Ya. Fugol, V.N. Samovarov, Yu.I. Rybalko, V.M. Zhuravlev. Modern. Phys. Lett. **B4**, 12, 803 (1990).
- [4] T.V. Sukhareva. Functional materials **4**, 3, 430 (1997).
- [5] T.V. Sukhareva. Functional materials **4**, 4, 467 (1997).
- [6] V.G. Stankevitch, N.Yu. Svechnikov, K.V. Kaznacheev, M. Kamada, S. Tanaka, S. Hirose, R. Kink, G.A. Emel'chenko, S.G. Karabachev, N. Wolf, H. Berger, F. Levy, Phys. Rev. **B47**, 2, 1024 (1993).
- [7] А.А. Авдеевко, В.В. Еременко, П.В. Зиновьев, Н.Б. Силаева, М.Н. Сорин, Т.В. Сухарева, Ю.А. Тиунов, В.И. Фомин, В.А. Финкель, И.М. Чайковская. УФЖ **39**, 9–10, 961 (1994).
- [8] А.А. Авдеевко, V.V. Demirskiy, V.V. Eremenko, P.V. Zinoviev, N.B. Silaeva, M.N. Sorin, T.V. Sukhareva, Yu.A. Tiunov, V.A. Finkel'. Functional materials **3**, 2, 183 (1996).
- [9] А.А. Авдеевко, П.В. Зиновьев, Н.Б. Силаева, Ю.А. Тиунов, Т.В. Сухарева, И.Н. Чуканова. ЖПС **58**, 3–4, 404 (1993).
- [10] S.H. Pawar, V.M. Todkar. Indian J. Pure & Appl. Phys. **30**, 562 (1992).
- [11] J.D. Jorgansen. Phys. Today **44**, 6, 34 (1991).
- [12] В.А. Финкель. Высокотемпературные сверхпроводники: материаловедение, технология, применение. Киев (1993). 92 с.
- [13] А.А. Авдеевко, В.В. Еременко, П.В. Зиновьев, Н.Б. Силаева, Т.В. Сухарева, Ю.А. Тиунов. 30-е совещание по физике низких температур. Тез. докл. **1**, 3 (1994).
- [14] С.Н. Расшкеев, Е.Г. Максимов, С.Ю. Саврасов, Ю.А. Успенский. ЖЭТФ **97**, 5, 1688 (1990).
- [15] D. Mihailovic, C.M. Foster. Solid State Commun. **74**, 4, 753 (1990).

- [16] G. Ceder, M. Asta, W.C. Carter, M. Kraitchman, D. de Fontaine. Phys. Rev. **B41**, 13–A, 8698 (1990).
- [17] R.F. Jardim, S. Gama, O.F. de Lima, I. Torriani. Phys. Rev. **B38**, 7, 4580 (1988).
- [18] Z. Song, L. Zhang, H. Liu, J. Wang, Y. Lin, Z. Huang, D. Xu, J. Wu, G. Xu. Chinese Science Bulletin **35**, 6, 479 (1990).
- [19] Z. Song, L. Zhang, J. Wang, H. Liu, Z. Nuang, Z. Liu, G. Pan, J. Liu, J. Cia, Y. Wang, H. Liao, X. Diag, W. Liu, N. Xi, S. Weng, Z. Xu, N. Shi, D. Xu, J. Nu, G. Xu. Lanthanide & Actinide Research **3**, 63 (1989).
- [20] В.В. Еременко, И.Я. Фуголь, В.Н. Самоваров. Письма в ЖЭТФ **47**, 529 (1988).
- [21] V.I. Kudinov, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines, R. Laiho, E. Lahderanta, C. Ayache. Phys. Rev. **B47**, 14, 9017 (1993).
- [22] G. Uimin. Mod. Phys. Lett. **B6**, 2291 (1992).
- [23] И.Я. Фуголь, А.М. Ратнер, В.Н. Самоваров, В.М. Журавлев, О.В. Гуль, С.А. Уютнов. ФНТ **20**, 6, 520 (1994).
- [24] I. Bozovik, K. Char, S.J.B. Yoo. Phys. Rev. **B38**, 7, 5077 (1988).
- [25] V.A. Finkel', V.M. Arzhavtin, A.A. Blinkin, V.V. Derevyanko, Yu.Yu. Razdovskii. Physica **C235–C240**, 303 (1994).
- [26] D. Lederman, J. Hasen, I.K. Schuller, E. Osquiguil, Y. Bruyanseraede. Appl. Phys. Lett. **64**, 5, 652 (1994).
- [27] D. Khomskii, F. Kusmartsev. Phys. Rev. **B46**, 14 245 (1992).