

05.4; 11; 12

© 1991

ЭМИССИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТИ
 КЕРАМИКИ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$,
 СТИМУЛИРОВАННАЯ СПЕРХПРОВОДЯЩИМ ПЕРЕХОДОМ

А.Г. Л и п с о н, Д.М. С а к о в,
 В.В. Г р о м о в

К настоящему времени появилось значительное количество работ, посвященных исследованию изменений электронно-дырочной подсистемы ВТСП керамик при переходе их в сверхпроводящее (СП) состояние. В частности, при изучении рентгеновских К-спектров поглощения установлено, что в образцах керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ переход в СП состояние сопровождается установлением режима динамической поляризации решетки [1]. Этот процесс должен приводить к спариванию дырок в аксиальной медь-кислородной цепочке по экситонному механизму. Исследование аннигиляции позитронов в окрестностях T_C также обнаруживает значительные аномалии [2], связанные с наличием зарядовых флуктуаций при переходе медь-кислородной подсистемы в СП состояние. Кроме того, были предсказаны [3] и обнаружены [4] сегнетоэлектрические переходы в образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в окрестностях T_C и в температурном интервале 150–180 К, что является практически прямым подтверждением возможности реализации экситонного механизма ВТСП.

В связи с вышеизложенным представляло интерес исследование возбужденного приповерхностного слоя $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ методами термостимулированной экзоэмиссии (ТСЭ) в низкотемпературной области, в том числе в окрестностях T_C . Это связано с тем, что ТСЭ является весьма чувствительным методом регистрации наличия фазовых переходов в твердых телах с дефектами „электронного типа“. Поскольку ТСЭ носит активационный характер, можно предположить, что максимумы ТСЭ в области 78–300 К отражают природу установления СП-состояния и обусловлены переходами в электронно-дырочной подсистеме ВТСП, связанными с образованием и безызлучательным распадом экситонов [5, 6]. Таким образом, наличие ТСЭ в окрестностях T_C могло бы явиться дополнительным подтверждением реализации экситонного механизма ВТСП.

С этой целью была проведена серия экспериментов по ТСЭ заряженных частиц с возбужденной поверхностью $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ керамик в вакууме 10^{-8} Тор в интервале температур 78–300 К. Для этого был сконструирован специальный вакуумный криостат, позволявший проводить замораживание образцов до температуры 78 К. Образцы керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \approx 0.1$) рентгеноодно-

фазные, имеющие $T_C = 92$ К и $T_0 = 90$ К (T_0 — температура нулевого сопротивления), представляли собой таблетки диаметром 10 и толщиной 1 мм. Возбуждение образцов проводилось путем раскалывания их в вакууме, либо путем гамма-облучения в вакууме (доза 10^6 рад, кобальтовый источник) при комнатной температуре. В некоторых случаях для контроля поверхность образцов подвергалась обработке в высокочастотном коронном разряде на воздухе. После возбуждения образцы подвергались охлаждению в вакууме со средней скоростью $\sim 0,6$ К/с до температуры 78 К, а затем нагреву в линейном режиме со скоростью 0,1 К/с до комнатной температуры. Детектором электронов и заряженных частиц служил вторично-электронный умножитель ВЭУ-6, перед входом которого на расстоянии 5 мм от поверхности образца устанавливалась сетка-анализатор, на которую можно было подавать постоянное напряжение обоих знаков в интервале $U_p = 0-4$ кВ.

Для „консервации“ на поверхности зарядов одного знака при охлаждении образцов знак потенциала на сетке был противоположен знаку потенциала используемого при нагреве. Эксперименты показали, что на невозбужденных образцах, а также на образцах, обработанных в коронном разряде на воздухе, ТСЭ не наблюдается в области температур 78–220 К (рис. 1, кривые 1, 2). В этом случае в спектре присутствует лишь один пик с $T_m = 250$ К, природа которого определяется, по-видимому, адсорбционными процессами (в том числе сорбцией паров воды) на поверхности керамики. В спектрах же возбужденных образцов ВТСП (рис. 2) наблюдается 4 максимума (в том числе пик в окрестностях T_C). При этом наблюдаются как отрицательно (рис. 2, кривые 1, 2), так и положительно (рис. 2, кривые 3, 4) заряженные частицы. Для возбужденных теми же способами несверхпроводящих при $T > 77$ К образцов (отожженных в вакууме при температуре 400 °С) ТСЭ отсутствует. Отметим, что „вытягивание“ положительно заряженных частиц с поверхности СП образцов начинается при напряжении на управляющей сетке $U_p \leq -2$ КВ, что дает основание предположить возможность полевой десорбции ионов решетки, в том числе Cu^{++} и O^+ [5]. Эмиссия отрицательной компоненты наблюдается уже при $U_p \approx +200$ В, поэтому в ее составе должны преобладать электроны.

Характерной особенностью ТСЭ для ВТСП является отсутствие эмиссии заряженных частиц при повторном нагреве образца. Это свидетельствует о поверхностном характере центров ТСЭ и указывает на их полную дезактивацию в поверхностном слое в одном цикле охлаждение-нагрев на глубине, определяемой проникновением электрического поля в образец (~ 1 Å) [5]. Энергии активации пиков I–III, определенные по методу Гарлика-Гибсона [6], составляют $E_I = 0.20 \pm 0.02$ эВ, $E_{II} = 0.33 \pm 0.3$ эВ, $E_{III} = 0.42 \pm 0.03$ эВ соответственно и имеют одинаковую величину для положительно и отрицательно заряженных частиц. Сравнение с данными по термостимулированной люминесценции (ТСЛ) образцов 1–2–3, возбужденных γ -излучением при $T = 20$ К, приводит к удов-

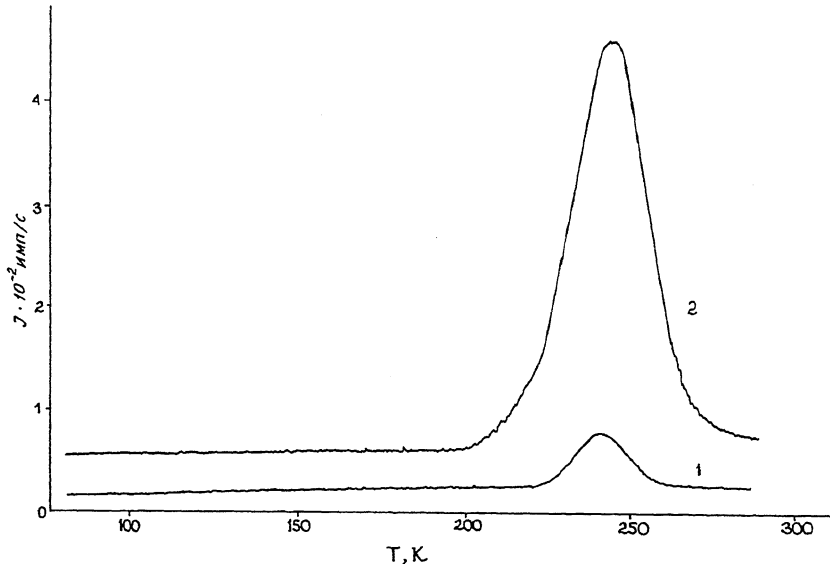


Рис. 1. Спектры ТСЭ с поверхности керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - невозбужденной (1), обработанной ксронным разрядом на воздухе (2) ($U_p = \pm 3$ кВ).

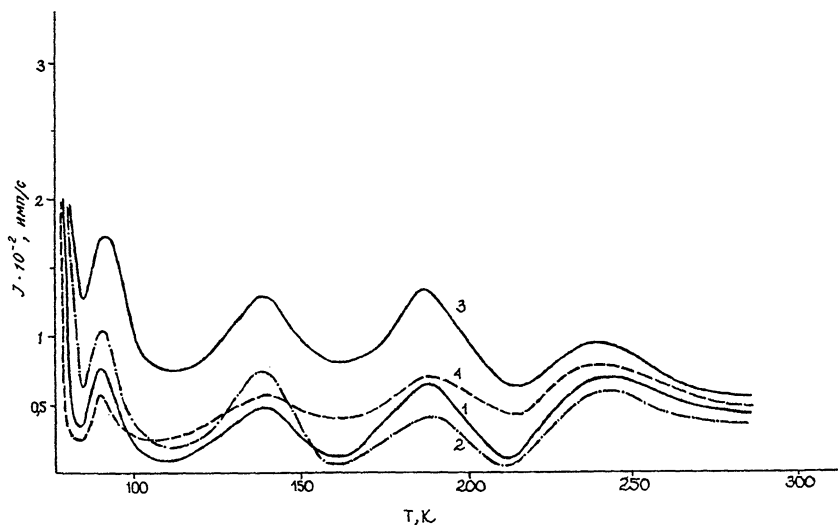


Рис. 2. Спектры ТСЭ с поверхности $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - скол в вакууме (1), γ - облучение в вакууме (2) ($U_p = +3$ кВ); те же виды возбуждения (3), (4) при $U_p = -3$ кВ.

летворительному согласию для температурных положений максимумов и энергий активации пиков I и III [7, 8]. Существенным отличием от ТСЛ является наличие спадающего фронта в интервале температур 78–85 К в спектрах ТСЭ (рис. 2). Наличие этого фронта может быть обусловлено существованием на поверхности СП образцов фазы с более низкой T_c , которая лежит ниже пределов наших измерений ($T_c < 77$ К). Такая фаза может образоваться при наличии кислорододефицита в поверхностном слое керамики, обусловленного γ -облучением или сколом [8]. Ранее нами было установлено, что при радиационных или механических воздействиях на керамические образцы ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при комнатной температуре в их приповерхностных слоях образуются долгоживущие вакансии мостикового кислорода и F -центры, имеющие термическую глубину ≈ 0.7 – 1.0 эВ [9]. Поскольку пики ТСЛ, соответствующие пикам I и III в спектрах ТСЭ, связывают с рекомбинацией дырок и F -центров (энергия фотона $E = 3.65$ эВ) [8], то можно предположить, что в случае ТСЭ существует также безызлучательный канал рекомбинации, приводящий к передаче энергии (равной энергии фотона) на близлежащий электрон или ион, который и покинет поверхность кристалла (Оже-процесс) [6]. Если учесть также, что в аксиальной цепочке медь-кислородной подсистемы на поверхности керамики часть мостиковых кислородных атомов O_4 замещена электронами (F -центрами), то в этом случае энергия активации пика I с максимумом при 90 К будет соответствовать энергии образования автолокализованного экситона при переходе решетки в СП-состояние (динамическая поляризация). В этом случае энергия активации пика I $E_1 = 0.20$ эВ соответствует предсказанной в работе [10] энергии связи дырочной пары для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в рамках экситонного механизма сверхпроводимости (0.16–0.20 эВ).

Что касается пиков II и III, то их образование связано, по-видимому, с наличием сегнетоэлектрического перехода, лежащего в том же интервале температур и приводящего к изменению концентрации носителей в образце [4].

Таким образом, обнаружено свойство керамических сверхпроводников 1–2–3, содержащих электронные дефекты в поверхностном слое, эмитировать заряженные частицы при переходе в сверхпроводящее состояние и обратно, обусловленное наличием перестройки электронно-дырочной подсистемы ВТСП, связанной с образованием и безызлучательным распадом экситонов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Conradson S.D., Raistrick J.D. // Science. 1989. V. 243. P. 1340–1343.
- [2] Ling Chen, Guanghou Wang, Mingkang Teng // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. P. 411–416.

- [3] Kurtz S.K., Hardy J.R., Flosken J.F. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 29, P. 87-91.
- [4] Miiller V., Huchо С., De Groоt K. et al. // *Sol. St. Commun.* 1989. V. 72. N 10. P. 997-1001.
- [5] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Сюткин Н.Н. и др. // *ЖТФ*. 1990. Т. 60. № 10. С. 159-163.
- [6] Бичевин В.В., Кяэмбрэ Х. // *Письма в ЖЭТФ*. 1986. Т. 44. С. 177-179.
- [7] Сооке D.W., Ремро Н., Фиск Z. et. al. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. P. 2287-2292.
- [8] Roth M., Halperin A., Katz S. // *Sol. St. Commun.* 1988. V. 67. N 2. P. 105-108.
- [9] Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. и др. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 2. С. 341-349.
- [10] Bardeen J., Ginsberg D.M., Salamon M.B. In: *Novel Superconductivity* ed. by S.A.Wolf and V.Z.Kresin, Plenum Press, New York, London. 1987. P. 333.

Поступило в Редакцию
9 июля 1991 г.